E 1446

7·8
·90

REFERÁLVA

R 1991 -01- 05

# REVISTA DE CHIMIE

HIMIE
ETROCHIMIE
NGINERIE CHIMICĂ
TILAJ CHIMIC

București
România
iulie — august 1990
vol. 40 — pag. 537 — 672
Chem. Abs.
RCBUAU 41 (7-8)-537-672 (1990)

# REVISTA DE CHIMIE

- publicaţie lunară de specialitate, conţinînd articole, şi scurte comunicări din toate domeniile chimiei
- cuprinde rezumate ale articolelor în limbile engleză şi rusă
- aflată pe masa de lucru a oricărui specialist din domeniu
- difuzată în peste 20 de ţări ale lumii

OFERĂ TUTUROR
CELOR INTERESAŢI

posibilitatea de a insera în paginile sale

RECLAME

pentru orice fel de activitate, pe baza materialelor clienţilor sau a propunerilor de machetare ale ofertantului. În acest scop vă puteţi adresa redacţiei la:

Calea Plevnei, nr. 139, Sector 6,
77131 Bucureşti — România
● CP 12-202 ● Telex 10944 ichim
● Telefon 37.25.93

Abonamentele pentru străinătate se pot face prin *Rompresfilatelia*, Serviciul Export-Import, Calea Griviţei nr. 64—66, Bucureşti — România, CP 12-202, telex 10376 prsfir

- specialized monthly magazine, contains papers and short communications in all the domains of chemistry
- includes abstracts of papers in English, and Russian
- to be found on the desk of any specialist in the field
- distributed in over 20 countries worldwide

OFFERS TO ALL
THOSE WHO ARE INTERESTED

the opportunity to insert in its pages

ADVERTISEMENTS

for any kind of activity, customdesigned or based on proposals made by the tenderer. For this purpose, please contact our editorial office:

139, Calea Plevnei, Sector 6, 77131
Bucharest — Romania
POB ● 12-202 ● Telex 10944 ichim
● Phone 37.25.93

Subscriptions for abroad through: *Rompresfilatelia*, Export-Import Dept., 64/66, Calea Griviţei, Bucharest — Romania, POB 12-202, telex 10376 prsfir.

*Revista noastră vă mulţumeşte anticipat pentru nota de prospeţime pe care i-o vor conferi reclamele dvs. şi speră să vă fie de un real folos în campaniile dvs. publicitare !*

*Our magazine thanks you in advance for the fresh note conferred on by your advertisements, and hopes to be of real help in your advertising campaigns !*

# REVISTA DE CHIMIE

**București • România**

**iulie — august 1990**
**vol. 41, pag. 537—672**
**Chem. Abs.:**
**RCBUAU 41 (7-8) 537—672(1990)**

**7—8**



V. V. JINESCU

**Principiul energiei critice. VI. Grupări admisibile în cazul solicitărilor compuse** 541

I. CIOLAN

**Calculul temperaturii de fierbere a amestecurilor lichide multicomponente** 545

B. OLTEANU

**Probleme actuale în prelucrarea țițeiului. III. Căi și alternative de creștere a eficienței economice în prelucrarea țițeiului** 548

I. SEBE și G. DOMUȚ

**Azopigmenți de condensare** 558

G. MARCU, V. MIRONOV și A. BOTAR

**Sinteza, analiza și determinarea bazicității totale a unor heteropolianioni complecși având criptatul anorganic $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ ca ligand** 562

L. SĂCĂRESCU, T. RUGINĂ, N. LUCHIAN, D. GIURGIU, M. MARCU, A. ANGHELUȚĂ, N. RĂDULESCU și I. VĂCĂRESCU

**Separarea metilclorsilanilor prin rectificare. II. Rectificarea componenților minoritari** 565

S. BRAHA, I. POPOVICI, M. DUMITRACHE, M. LAZĂR D. LAZĂR, M. TAȘCĂ și D. RĂILEANU

**Caracterizarea fizico-chimică a acetilsalicilatului de magneziu** 568

D. TIȚA și I. JULEAN

**Tiocianatul bazic de plumb $Pb(SCN)_2 \cdot 3Pb(OH)_2$. II. Cinetica reacției de deshidratare în condiții izoterme** 572

I. LINGVAY, R. GALASIU și I. GALASIU

**Aspecte privind comportarea electrică și electrochimică a ceramicii pe bază de $SnO_2$** 577

V. DIACONESCU, T. ȘTEFAN, D. CONSTANTINESCU și M. SOARE

**Comportarea anodică a materialelor ceramice supraconductoare în medii acide** 581

L. STOICA, R. CĂTUNEANU, G. FILIP și C. CURTEANU — TUFĂ

**Separarea recuperativă prin flotație a Mo din ape reziduale** 586

N. PARASCHIV

**O formă analitică a corelației grafice Gilliland destinată modelelor de conducere automată evoluată a proceselor de fracționare** 591

L. RUSNAC și R. VLĂDEA

**Modificarea ariilor interfaciale gaz-lichid în reactoarele trifazice gaz-lichid-solid** 597

E. DANCIU, G. BOZGA, I. NAGY și V. PLEȘU

**Utilizarea calculatoarelor în învățământul de inginerie chimică** 602

A. WOINAROSCHY

**Simularea dinamică a proceselor de absorbție însoțită de reacție chimică. I.** 608

I. S. ANCA și M. LAZĂR

**Tehnici neconvenționale în proiectarea asistată de calculator a sistemelor tehnice** 612

G. IJAC, G. CEPOIU, M. P. DIACONESCU, G. SAVITESCU, H. V. ZĂRNESCU și V. MUNCACIU

**Posibilități de îmbunătățire a stabilității de funcționare a sistemelor de acționări electrice pentru procese tehnologice continue la perturbații scurte ale tensiunii de alimentare. V.** 614

A. F. DĂNEȚ și C. LUCA

**Analiza prin injectare în flux. II. Aparatură și aplicații analitice** 623

C. D. TACĂ și M. PĂUNESCU

**Studiu experimental al stării de tensiuni în pereții recipientelor paralelipipedice cu flanșe dreptunghiulare** 629

N. BUCUR, V. D. SANDU, M. A. RUSU, C. PUICĂ și A. ZERIU

**Studiul toxicologic al unor produși intermediari ai acidului crizantemic (glicocoletilesterclorhidrat și clorură de metalil)** 634

M. SITEAVU, L. ANICĂI și E. GRÜNWALD

**Comportarea la coroziune a acoperirilor de zinc și aliaje de zinc cu și fără tratamente suplimentare de suprafață** 639

**Biotehnologie 644 • Brevete 567, 596, 622, 633, 643 • Cronică 638 • Documentare 656 • Noutăți pe meridiane 544, 580, 646**

# CONTENTS


V. V. JINESCU

**Critical Energy Principle. VI. Admissible Group in Case of Complex Stresses** 541

I. CIOLAN

**Calculus of the Boiling Temperature of the Multicomponent Liquid Blends** 545

B. OLTEANU

**Nowadays Aspects of Oil Processing. III. Means and Alternatives of Increasing the Economic Efficiency of Oil Processing** 548

I. SEBE, G. DOMUȚ

**Condensation Azopigments** 558

G. MARCU, V. MIRONOV, A. BOTAR

**Synthesis, Analysis and Determination of Overall Basicity of Complex Heteropolyanions with Inorganic Cryptate $[NaSb_9W_{21}O_{86}]_{18}$† as a Ligand** 562

L.SĂCĂRESCU,T.RUGINĂ,N.LUCHIAN,D.GIURGIU,M.MARCU, A. ANGHELUȚĂ, N. RĂDULESCU, I. VĂCĂRESCU

**Methylchlorosilanes Separation by Rectification. II. Separation of Minority Components** 565

S. BRAHA, I. POPOVICI, M. DUMITRACHE, M. LAZĂR, D. LAZĂR, M. TAȘCĂ, D. RĂILEANU

**Physico-chemical Characterization of Magnesium Acetylsalycilate** 568

D. TIȚA, I. JULEAN

**Basic Thiocyanate of Lead: $Pb(SCN)_2.3Pb(OH)_2$. II. Kinetics of the Dehydration Reaction under Isothermal Conditions** 572

I. LINGVAY, R. GALASIU, I. GALASIU

**Aspects of Electrical and Electrochemical Behaviour of $SnO_2$ Ceramics** 577

V. DIACONESCU, T. ȘTEFAN, D. CONSTANTINESCU, M. SOARE

**Anodic Behaviour of the Superconductive Ceramic Materials in Acid Media** 581

L. STOICA, R. CĂTUNEANU, G. FILIP, C. CURTEANU–TUFĂ

**Separation of Recovery by Flotation of Mo from Residual Waters** 586

N. PARASCHIV

**Analytical Form of Gilliland Graphical Correlation Meant for Advanced Automatic Drive of Functioning Processes** 591

L. RUSNAC, R. VLĂDEA

**Modification of Gas-liquid Interface Areas in Gas-liquid-solid Threephasic Reactors** 597

E. DANCIU, G. BOZGA, I. NAGY, V. PLEȘU

**Application of Computers in Chemical Engineering Education** 602

A. WOINAROSCHY

**Dynamic Simulation of Absorption Processes Accompanied by Chemical Reaction. I** 608

I. S. ANCA, M. LAZĂR

**Unconventional Techniques of Computer Assisted Design of Technical Systems** 612

G. IJAC, G. CEPOIU, M. P. DIACONESCU, G. SAVITESCU, H. V. ZĂRNESCU, V. MUNCACIU

**Possibilities of Improving the Functioning Stability of Electric Drvie Systems for Continuous Technological Processes at Short Disturbances oi Supply Vo'tage. V** 614


# СОДЕРЖАНИЕ


В. В. ЖИНЕСКУ

**Принцип критической энергии. VI. Дозволенные группировки в случае сложных нагрузок** 541

И. ЧОЛАН

**Расчёт температуры кипения многокомпонентных жидких смесей** 545

Б. ОЛТЯНУ

**Актуальные вопросы переработки нефти. III. Пути и альтернативы повышения экономической эффективности при нефтепереработке.** 548

И. СЭБЭ, Г. ДОМУЦ

**Конденсированные азопигменты** 558

Г. МАРКУ, В. МИРОНОВ, А. БОТАР

**Синтез, анализ и определение общей основности некоторых комплексных гетерополианионов, содержащих в качестве лиганда неорганический криптат $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{-18}$** 562

Л. СЭКЭРЕСКУ, Т. РУДЖИНЭ, Н. ЛУКИАН, Д. ДЖУРДЖУ, М. МАРКУ, А. АНГЕЛУЦЭ, Н. РЭДУЛЕСКУ, И. ВЭКЭРЕСКУ

**Разделение метилхлорсиланов ректификацией. II. Отделение компонентов присутствующих в небольших количествах** 565

С. БРАХА, И. ПОПОВИЧ, М. ДУМИТРАКЕ, М. ЛАЗЭР, Д. ЛАЗЭР, М. ТАШКЭ, Д. РЭИЛЯНУ

**Физико-химические характеристики ацетилсалицилата магния** 568

Д. ТИЦА, И. ЖУЛЯН

**Основной тиоцианат свинца: $Pb(SCN)_2 \cdot 3Pb(OH)_2$ II. Кинетика реакции дегидратации в неизотермических условиях** 572

И. ЛИНГВАИ, Р. ГАЛАСИУ, И. ГАЛАСИУ

**Аспекты химического и электрохимического поведения керамики на основе $SnO_2$** 577

В. ДИАКОНЕСКУ, Т. ШТЕФАН, Д. КОНСТАНТИНЕСКУ, М. СОАРЕ

**Анодное поведение керамических сверхпроводящих материалов в кислых средах** 581

Л. СТОЙКА, Р. КЭТУНЯНУ, Г. ФИЛИП, К. КУРТЯНУ

**Рекуперация Mo из сточных вод отделением при помощи флотации** 586

Н. ПАРАСКИВ

**Аналитическая форма графической корреляции Гиллиланда предназначенная для моделей развитого-автоматического управления процессами функционирования** 591

Л. РУСНАК, Р. ВЛЭДЯ

**Изменение поверхностей раздела фаз газ-жидкость в трехфазных реакторах газ-жидкость-твёрдое тело** 597

Э. ДАНЧУ, Г. БОЗГА, И. НАДЬ, В. ПЛЕШУ

**Использование ЭВМ в инженерно-химическом образовании** 602

А. ВОЙНАРОСКИ

**Динамическое симулирование процессов абсорбции, сопровождаемой химической реакцией. I** 608

И. С. АНКА, М. ЛАЗЭР

**Неконвенциональные технические приёмы при проектировании технических систем с помощью компьютеров** 612

Г. ИЖАК, Г. ЧЕПОЮ, М. П. ДИАКОНЕСКУ, Г. САВИТЕСКУ, Х. В. ЗЭРНЕСКУ, В МУНКАЧИУ

**Возможности улучшения стабильности фуикционирования систем электрического задействования длянепрерю вных технологчеких процессов при кратковременых нарушениях питающего напряжения.** 614

A. F. DĂNEȚ, C. LUCA
**Analysis by Injection into the Flux. II. Equipment and Analytical Applications** 623

C. D. TACĂ, M. PĂUNESCU
**Experimental Study of the Stress State in the Walls of Parallelipipedic Tanks with Rectangular Flanges** 629

N. BUCUR, V. D. SANDU, M. A. RUSU, C. PUICĂ, A. ZERIU
**Toxicological Study of Chrysanthemic Acid Intermediatse (Chlorohydrate Ester Ethyl Glycol and Methally Chloride)** 634

M. SITEAVU, L. ANICĂI, E. GRÜNWALD
**Corrosion Behaviour of Zinc and Zinc Alloys with or without Further Surface Treatment** 639

# INHALT

V. V. JINESCU
**Prinzip der kritischen Energie. VI. Zulässige Gruppen im Falle der zusammengesetzten Beanspruchungen** 541

I. CIOLAN
**Berechnung der Siedetemperatur der flüssigen Mehrkomponentengemische** 545

B. OLTEANU
**Gegenwärtige Probleme in der Erdölverarbeitung. III. Möglichkeiten und Alternativen zur Erhöhung der wirtschaftlichen Effizienz in der Erdölverarbeitung** 548

I. SEBE, G. DOMUȚ
**Kondensationsazopigmente** 558

G. MARCU, V. MIRONOV, A. BOTAR
**Synthese, Analyse und Bestimmung der Gesamtbasizität einiger komplexer Heteropolyanione mit anorganischem $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ als Ligand** 562

L. SĂCĂRESCU, T. RUGINĂ, N. LUCHIAN, D. GIURGIU, M. MARCU, A. ANGHELUȚĂ, N. RĂDULESCU, I. VĂCĂRESCU
**Trennung von Methylchlorsilanen durch Rektifizierung. II. Trennung von Minderkomponenten** 565

S. BRAHA, I. POPOVICI, M. DUMITRACHE, M. LAZĂR, D. LAZĂR, M. TAȘCĂ, D. RĂILEANU
**Physikalisch-chemische Charakterisierung von Magnesiumacetylsalicylat** 568

D. TIȚA, I. JULEAN
**Das basische Bleithyocyanat: $Pb(SCN)_2.3Pb(OH)_2$. II. Kinetik der Entwässerungsreaktion unter isothermen Bedingungen** 572

. LINGVAY, R. GALASIU, I. GALASIU
**Betrachtungen über das elektrische und elektrochemische Velhalten der Keramik auf Basis von $SnO_2$** 577

V. DIACONESCU, T. ȘTEFAN, D. CONSTANTINESCU, M. SOARE
**Anodisches Verhalten von hochleitenden keramischen Stoffen in saueren Medien** 581

L. STOICA, R. CĂTUNEANU, G. FILIP, C. CURTEANU – TUFĂ
**Gewinnung von Mo aus Abwässern durch Flotationstrennung** 586

N. PARASCHIV
**Eine analytische Form der graphischen Gilliland-Korrelation für Modelle der hochautomatisierten Führung der Betriebsprozesse** 591

L. RUSNAC R. VLĂDEA
**Veränderung der Grenzflächen Gas-Flüssigkeit in den Dreiphasenreaktoren Fas-Flüssigkeit-Feststoff** 597

E. DANCIU, G. BOZGA, I. NAGY, V. PLEȘU
**Anwendung der Rechner im chemischen Engineeringunterricht** 602

А. Ф. ДЭНЕЦ, К. ЛУКА
**Анализ с впрыскиванием в поток. II. Аппаратура и применение.** 623

К. Д. ТАКЭ, М. ПЭУНЕСКУ
**Экспериментальное изучение состояния напряжений в стенках параллелепипедных сосудов с прямоугольными фланцами** 629

Н. БУКУР, В. Д. САНДУ, М. А. РУСУ, К. ПУЙКЭ, А. ЗЕРИУ
**Токсикологическое изучение некоторых промежуточных продуктов хризантемовой кислоты (хлоргидрат этилового эфира гликоля и металлилхлорид)** 634

М. СИТЯВУ, Л, АНИКЭИ, Э. ГРЮНВАЛЬД
**Поведение покрытий из цинка и сплавов цинка с и без дополнительной поверхностной обработки, по отношению к коррозии** 639

# SOMMAIRE

V. V. JINESCU
**Principe de l'énergie critique. VI. Groupement admissibles au cas des sollicitations composées** 541

I. CIOLAN
**Calcul de la température de cuisson des mélanges liquides multicomposants** 545

B. OLTEANU
**Problèmes actueles au traitement du brut. III. Voies et alternatives de la croissance de l'efficience au traitament du brut** 548

I. SEBE, G. DOMUȚ
**Azopigments de condensation** 558

G. MARCU, V. MIRONOV, A. BOTAR
**Synthèse, analyse et détermination de la basicité totale de quelques hétéropolyanions complexes ayant le cryptate inorganique $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ comme ligand** 562

L. SĂCĂRESCU, T. RUGINĂ, N. LUCHIAN, D. GIURGIU, M. MARCU, A. ANGHELUȚĂ, N. RĂDULESCU, I. VĂCĂRESCU
**Séparation des méthylchlorsilans par rectification. II. Séparation des composants minoritaires** 565

S. BRAHA, I. POPOVICI, M. DUMITRACHE, M. LAZĂR, M. TAȘCĂ, D. RĂILEANU
**Caractérisation physico-chimique de l'acétylsalicilate de magnésium** 568

D. TIȚA I JULEAN
**Thiocyanate basique de plomb: $Pb(SCN)_2.3Pb(OH)_2$. II. Cinétique de la réaction de déshydratation en conditions isothermes** 572

I. LINGVAY, R. GALASIU, I. GALASIU
**Aspects concernant le comportement électrique et électrochimique de la céramique à base de $SnO_2$** 577

V. DIACONESCU, T, ȘTEFAN, D. CONSTANTINESCU M. SOARE
**Comportement anodique des matériaux céramiques supraconducteurs en milieux acides** 581

L. STOICA.R. CĂTUNEANU, G. FILIP, C. CURTEANU — TUFĂ
**Séparation récupérative par flottation du Mo des eaux résiduaires** 586

N. PARASCHIV
**Une forme analytique de la corrélation graphique Gililland destinée aux modèles de conduite automatique évoluée des processus de fonctionnement** 591

L. RUSNAC R. VLĂDEA
**Modification des aires interfacielles gaz-liquide dans les réacteurs triphasiques gaz-liquide-solide** 597

E. DANCIU, G. BOZGA, I. NAGY, V. PLEȘU
**Utilisation des calculateurs dans l'enseignement de génie chimique** 602

A. WOINAROSCHY
**Dynamische Simulation der Absorptionsprozesse mit chemischer Reaktion. I** 608

I. S. ANCA, M. LAZĂR
**Nicht konventionelle Verfahren bei dem rechnergestützten Entwurf der technischen Systeme** 612

G. IJAC, G. CEPOIU, M. P. DIACONESCU, G. SAVITESCU, H. V. ZĂRNESCU, V. MUNCACIU
**Verbesserungsmöglichkeiten der Betriebsstabilität der elektrischen Antriebssysteme für kontinuierliche technologische Verfahren bei kurzen Schwankungen der Netzspannung.** 614

A. F. DĂNEȚ, C. LUCA
**Analyse über Stromspritzen. II. Geräte und analytische Anwendungen** 623

C. D. TACĂ, M. PĂUNESCU
**Experimentelle Untersuchung des Spannungszustands in den Wänden der Parallelipipedbehälter mit rechteckigen Flanschen** 629

N. BUCUR, V. D. SANDU, M. A. RUSU, C. PUICĂ, A. ZERIU
**Toxitităţuntersuchung von Zwischenprodukten der Chrysantemumsäure (Glykolethylesterchlorhydrat und Methalylchlorid)** 634

M. SITEAVU, L. ANICĂI, E. GRÜNWALD
**Korrosionsverhalten der Zinkbeschichtungen und -Legierungen mit und ohne zusätzliche Oberflächenbehandlungen** 639

A. WOINAROSCHY
**Simulation dynamique des processus d'absorption acompagnée par réaction chimique. I.** 608

I. S. ANCA, M. LAZĂR
**Techniques nonconventionelles dans la projection assistée par le calculateur des systèmes techniques** 614

G. IJAC, G. CEPOIU, M. P. DIACONESCU, G.SAVITESCU, H. V. ZĂRNESCU, V. MUNCACIU
**Possibilités d'amélioration de la stabilité de fonctionnement des systèmes des mises en mouvement électrique pour processus technologiques cootinus à de brèves perturbations de la tension d'alimentation. V** 612

A. F. DĂNEȚ, C. LUCA
**Analyse par injection en flux. II. Appareillage et applications analytiques** 623

C. D. TACĂ, M. PĂUNESCU
**Etude expérimentale de l'état de tension aux murs des récipients parallélipipédiques à flanches rectangulaires** 629

N. BUCUR, V. D. SANDU, M. A. RUSU, C. PUICĂ, A. ZERIU
**Etude toxicologique de quelques produits intermédiaires de l'acide crysanthémique (glycocol ethyl esther chlorhydrat et chlorure de méthalyle)** 634

M. SITEAVU, L. ANICĂI, E. GRÜNWALD
**Comportement à la corrosion des revêtements de zinc et allaliges de zinc sans traitements supplimentaires de surface** 639


# ANUNȚ

Privatizarea industriei înseamnă liberă inițiativă, competitivitate, calitate a produselor pe piață și în primul rînd supraviețuire.

Vor fi viabile și vor rezista concurenței numai acele întreprinderi care vor ști să-și prezinte domeniul de activitate, produsele.

- Pentru a vă asigura succesul pe piață,
- Pentru informarea clienților interni și externi,
- Pentru creșterea cifrei de afaceri,
- Penru un progres constant,

**„REVISTA DE CHIMIE"** și
revista **„MATERIALE PLASTICE"**

care se difuzează în peste 20 de țări, vă stau la dispoziție cu un serviciu competent de publicitate și reclame în limba română și în orice limbă de circulație internațională.

Pentru relații suplimentare vă rugăm a vă adresa redacției:

**Calea Plevnei** 139, **Sector** 6
**77131 București—România**
**C.P. 12—202. Telex 10944 ichim**
**Telefon** 37.25.93

Vă mulțumim pentru colaborare și vă dorim succes în activitatea întreprinderii dvs.

VALERIU V. JINESCU

# Principiul energiei critice

## VI. Grupări admisibile în cazul solicitărilor compuse

C.Z.: 532.12.533.2

*Pe baza principiului energiei critice, se stabileşte expresia generală a grupării efective de sarcini în raport cu starea admisibilă. Pe această bază, se analizează, apoi, unele cazuri particulare. În finalul lucrării se dau indicaţii cu privire la utilizarea în proiectare a rezultatelor obţinute. Lucrarea se încheie cu exemple de calcul din care rezultă modul de aplicare a relaţiilor obţinute, în vederea stabilirii dacă o grupare efectivă de solicitări (compuse) este admisibilă sau nu.*

*Starting from the critical energy principle the general expression of the loading group in relation with the admissible state is established. Special cases are then analysed. Finally, suggestions are made regarding the application of these results in designing. The paper also gives a caculation example for the application of the obtained relation, in order to establish whether an effective group of compound stresses is admissible or not.*

*На основе принципа критической энергии устанавливается общее выражение эффективной группировки нагрузок по отношению к дозволенному состоянию. На этой основе затем анализируют некоторые частные случаи. В заключительной части работы даются указания по использованию полученных результатов в проектировании. Работа завершается примерами расчета, из которых следует, каким способом применяются полученные соотношения для того, чтобы установить, является ли данная эффективная группировка (сложных) нагрузок дозволенной или нет.*

### 7.3. Gruparea admisibilă

Dacă în relaţiile pentru degradarea totală $D$ tensiunile critice se înlocuiesc cu tensiunile admisibile corespunzătoare, se obţin, de asemenea, *grupări efective*, dar *în raport cu starea admisibilă*, notate $D^*$. De exemplu, din relaţia (97.1) din tabelul 6[17], se obţine următoarea expresie:

$$D^* = \left(\frac{\sigma}{\sigma_{ad}}\right)^{\frac{1}{a}+1} + \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_{i,ad}}\right)^{\frac{1}{a}+1} \cdot \operatorname{sign}\left(\frac{M_i}{N}\right) + \left(\frac{\tau}{\tau_{ad}}\right)^{\frac{1}{b}+1} \cdot \operatorname{sign}\left(\frac{T}{N}\right) + \left(\frac{\tau_t}{\tau_{t,ad}}\right)^{\frac{1}{b}+1} \cdot \operatorname{sign}\left(\frac{M_t}{N}\right) \tag{107}$$

*Condiţia de admisibilitate* sau condiţia ca gruparea de sarcini să fie admisibilă se scrie sub forma:

$$D^* \leqslant D_{ad}\,.$$

Deoarece tensiunile admisibile se calculează cu luarea în considerare a unui coeficient de siguranţă, care ţine seamă de dispersia caracteristicilor mecanice ale materialelor reale, precum şi de posibilitatea existenţei unor abateri geometrice de la forma perfectă a pieselor etc., în anumite limite, se acceptă $D_{ad} = 1$. Ca urmare, gruparea efectivă trebuie să satisfacă condiţia:

$$D^* \leqslant 1. \tag{108}$$

* * *

Pentru un material cu comportare *liniar-elastică* ($a = b = 1$) supus solicitărilor de încovoiere şi de torsiune, din relaţiile (107) şi (108) rezultă:

$$\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_{i,ad}}\right)^2 + \left(\frac{\tau_t}{\tau_{t,ad}}\right)^2 = 1. \tag{109}$$

În cazul solicitării numai cu moment încovoietor $(\sigma_{i,ech}/\sigma_{i,ad})^2 = 1$, astfel încît din ultimele două relaţii, prin analogie cu relaţia (103), se obţine:

$$\sigma_{i,ech} = \left(\sigma_i^2 + \beta^* \cdot \tau_t^2\right)^{0,5} \tag{110}$$

Prof. dr. ing. VALERIU V. JINESCU, Institutul Politehnic — Bucureşti, Facultatea de Mecanică.

unde $\beta^* = \left(\frac{\sigma_{t,ad}}{\tau_{t,ad}}\right)$ depinde atît de natura materialului şi de felul variaţiei în timp a fiecăreia dintre solicitări, cît şi de coeficienţii de siguranţă aleşi pentru solicitarea de încovoiere $(c_{\sigma_t})$ şi cea de torsiune $(c_{\tau_t})$. În general:

$$\sigma_{t,ad} = \frac{\sigma_{t,\lim}}{c_{\sigma_t}}; \quad \tau_{t,ad} = \frac{\tau_{t,\lim}}{c_{\tau_t}},$$

astfel încît:

$$\beta^* = \left(\frac{\sigma_{t,\lim}}{\tau_{t,\lim}}\right)^2 \cdot \left(\frac{c_{\tau_t}}{c_{\sigma_t}}\right)^2, \qquad (111)$$

sau:

$$\beta^* = \beta \cdot \left(\frac{c_{\tau_t}}{c_{\sigma_t}}\right)^2,$$

în care $\sigma_{t,\lim}$ şi $\tau_{t,\lim}$ sînt tensiunile-limită la încovoiere şi, respectiv, la torsiune, a căror valoare depinde de variaţia în timp a solicitării corespunzătoare.

De exemplu, pentru un arbore aflat în mişcare de rotaţie, momentul încovoietor variază alternant simetric ($\sigma_{t,ad} = \sigma_{t,ad,\,III}$), iar momentul de torsiune poate fi considerat static ($\tau_{t,ad} = \tau_{t,ad,\,I}$).

Problema valorii exponenţilor din relaţiile pentru $D^*$ se pune la fel ca în cazul lui $D$; valoarea exponenţilor depinde de durata sau de desfăşurarea în timp a solicitării. De exemplu, pentru un material cu comportare liniar-elastică solicitat prin şoc la încovoiere şi static la torsiune, din relaţia (107) se obţine:

$$D^* = \frac{\sigma_t}{\sigma_{t,ad}} + \left(\frac{\tau_t}{\tau_{t,ad}}\right)^2 \qquad (107.1)$$

În acest caz:

$$\sigma_{t,\text{ech}} = \sigma_t + \left(\frac{\tau_{t,ad}}{\tau^2_{t,ad}}\right) \cdot \tau_t^2 \qquad (112)$$

### 7.4. Utilizarea în proiectare a rezultatelor obţinute

Problema se pune întocmai ca la subpunctul 5.2.4.

În cazul acceptării a c e l u i a ş i c o e f i c i e n t d e s i g u r a n ţ ă pentru toate solicitările, valoarea acestuia se calculează cu relaţia (77).

În cazul acceptării unor c o e f i c i e n ţ i d e s i g u r a n ţ ă d i f e r i ţ i pentru fiecare tip de sarcină, se calculează întîi gruparea efectivă în raport cu starea admisibilă, $D^*$, după care se verifică dacă aceasta satisface condiţia (108).

7.4.1. *Aplicaţii în cazul aceluiaşi coeficient de siguranţă*

1. O bară din oţel cu secţiunea periculoasă $C_1C_2$ (fig. 15) este solicitată static la întindere cu $\sigma = 115$ MPa, la încovoiere cu $\sigma_i = 136$ MPa şi la torsiune cu $\tau_t = 74$ MPa.

În cazul care se analizează, se admite ca în fibra cea mai solicitată să se atingă limita de curgere.

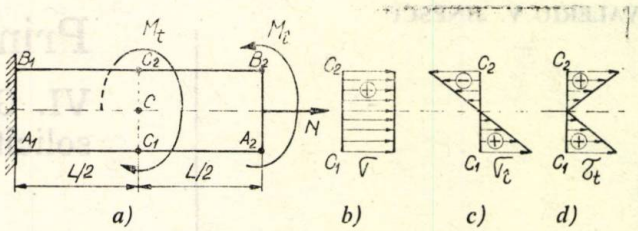



Fig. 15. Bară solicitată la tracţiune, încovoiere şi torsiune (*a*) Epurele tensiunilor: *b* — de întindere; *c* — de încovoiere; *d* — de torsiune.

Materialul din care este construită bara:

— se comportă liniar-elastic în raport cu toate solicitările mecanice, statice, astfel încît $a = b = 1$;

— la temperatura de regim are limita de curgere — la tracţiune $\sigma_c = 210$ MPa; — la încovoiere $\sigma_{t,c} = 250$ MPa; — la torsiune $\tau_{t,c} = 160$ MPa.

Se admite $\sqrt{D_{cr}} = 0{,}9$, respectiv $D_{cr} = 0{,}81$. În figura 15 sînt reprezentate epurele tensiunilor din care rezultă că cea mai solicitată este fibra $A_1C_1A_2$, în punctul $C_1$.

Pentru fibra $A_1A_2$ se aplică relaţia degradării totale (97.1) care, prin analogie cu relaţia (97, *a*) şi cu $\sigma_{cr} = \sigma_c$; $\sigma_{i,cr} = \sigma_{i,c}$; $\tau_{t,cr} = \tau_{t,c}$ şi $\tau = 0$, devine:

$$D = \left(\frac{\sigma}{\sigma_c}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_{i,c}}\right)^2 + \left(\frac{\tau_t}{\tau_{t,c}}\right)^2 = \left(\frac{115}{210}\right)^2 + \left(\frac{136}{250}\right)^2 + \left(\frac{74}{160}\right)^2 = 0{,}8097.$$

Deoarece $D < D_{cr}$ starea de solicitare este admisibilă.

Pe axa barei, în punctul $C$, din relaţia anterioară rezultă:

$$D = \left(\frac{\sigma}{\sigma_c}\right)^2 = \left(\frac{115}{210}\right)^2 = 0{,}29988,$$

deoarece aici: $\sigma_i = \tau_t = 0$.

În punctul $C_2$ al secţiunii periculoase, din relaţia (97.1), prin analogie cu relaţia (97, *b*) rezultă:

$$D = \left(\frac{\sigma}{\sigma_c}\right)^2 - \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_{i,c}}\right)^2 + \left(\frac{\tau_t}{\tau_{t,c}}\right)^2 = \left(\frac{115}{210}\right)^2 - \left(\frac{136}{250}\right)^2 + \left(\frac{74}{160}\right)^2 = 0{,}2178.$$

În figura 16 este reprezentată variaţia degradării totale, $D$, pe secţiunea $C_1C_2$ a barei.

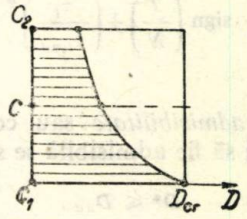



Fig. 16. Variaţia degradării totale pe secţiunea barei din figura 15.

*Coeficientul de siguranță* față de starea-limită acceptată

$$c_D = \left(\frac{D_{cr}}{D}\right)^{0,5} = \begin{cases} 1,0002 - \text{în punctul } C_1; \\ 1,6435 - \text{în punctul } C; \\ 1,9285 - \text{în punctul } C_2. \end{cases}$$

Deoarece, în acest caz, s-a acceptat atingerea stării critice (limita de curgere) în fibra cea mai solicitată, atunci, coeficientul de siguranță la degradare, admisibil, $c_{D,a} = 1$.

Întrucît în fibra cea mai solicitată ($C_1$), $c_D > c_{D.a}$ — starea de solicitare se consideră admisibilă.

2. Dacă un arbore aflat în mișcare de rotație este solicitat ca bara din exemplul precedent, momentul încovoietor rămînînd, însă, fix în spațiu, atunci fiecare fibră exterioară, la o rotație, va fi supusă degradării totale $D \in [0,2178; 0,8097]$.

Variația degradării totale între două limite, $D_{min}$ și $D_{max}$, arată că arborele este solicitat la oboseală cu ciclul de asimetrie $R_D = D_{min}/D_{max}$.

7.4.2. *Aplicații în cazul unor coeficienți de siguranță diferiți pentru fiecare tip de solicitare*

1. Un arbore în consolă este prevăzut cu o elice care realizează o forță de tracțiune $N$ căreia îi corespunde tensiunea $\sigma = 110$ MPa. Arborele mai este solicitat cu momentul încovoietor maxim $M_i$ care produce $\sigma_i = 350$ MPa și cu momentul de torsiune $M_t$, căruia îi corespunde tensiunea $\tau_t = 41$ MPa.

Uneori, este posibil ca momentul încovoietor să se aplice prin șoc. Sensul de rotație al arborelui se schimbă de cel mult 800 de ori. Ca urmare, solicitările cu $M_t$ și cu $N$ trebuie considerate statice.

Materialul se caracterizează prin:

— comportare liniar-elastică ($a = b = 1$);

— rezistență admisibilă la tracțiune cu caracter static, $\sigma_{ad} = 186$ MPa;

— rezistență admisibilă la compresiune cu caracter static, $\sigma_{ad} = 205$ MPa;

— rezistență admisibilă la încovoiere alternant simetrică $\sigma_{i,ad} = 60$ MPa;

— rezistență admisibilă la torsiune, $\tau_{t,ad} = 140$ MPa.

La rotirea într-un sens elicea produce o forță axială, $N$, de întindere a arborelui, iar la rotirea în sens contrar, produce o forță axială, $N$, de compresiune.

Se calculează întîi degradarea totală $D^*$ conform relației (107), care în situația cea mai dezavantajoasă ($M_i$ aplicat prin șoc) devine:

$$D^* = \left(\frac{\sigma}{\sigma_{ad}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_{i,ad}}\right) \operatorname{sign}\left(\frac{M_i}{N}\right) + \left(\frac{\tau_t}{\tau_{t,ad}}\right)^2 \operatorname{sign}\left(\frac{M_t}{N}\right) \tag{113}$$

*a.* În cazul în care forța $N$ este de *întindere*, situația cea mai dezavantajoasă corespunde fibrei întinse, pentru care — prin analogie cu relația (97, *a*) — relația (113) devine:

$$D^* = \left(\frac{\sigma}{\sigma_{ad}}\right)^2 + \frac{\sigma_i}{\sigma_{i,ad}} + \left(\frac{\tau_t}{\tau_{t,ad}}\right)^2 = \left(\frac{110}{186}\right)^2 + \frac{35}{60} + \left(\frac{41}{140}\right)^2 = 1,0188.$$

*b.* În cazul în care forța $N$ este de compresiune, prin analogie cu relația (97, *d*), din relația (113) rezultă:

$$D^* = \left(\frac{\sigma}{\sigma_{ad}}\right)^2 + \frac{\sigma_i}{\sigma_{i,ad}} - \left(\frac{\tau_t}{\tau_{t,ad}}\right)^2 = \left(\frac{110}{205}\right)^2 + \frac{35}{60} - \left(\frac{41}{140}\right)^2 = 0,7855.$$

Este evident că situația dezavantajoasă corespunde cazului *a* pentru care $D^* > 1$ și, deci, gruparea efectivă *nu* este admisibilă.

Dacă, de exemplu, se asigură condițiile ca și solicitarea cu moment încovoietor să aibă caracter static, atunci în fibra întinsă, în cazul forței $N$ de tracțiune:

$$D^* = \left(\frac{\sigma}{\sigma_{ad}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_{i,ad}}\right)^2 + \left(\frac{\tau_t}{\tau_{t,ad}}\right)^2 = \left(\frac{110}{186}\right)^2 + \left(\frac{35}{60}\right)^2 + \left(\frac{41}{140}\right)^2 = 0,7758.$$

Deoarece, în acest caz, $D^* < 1$, starea de solicitare în care toate sarcinile au caracter static este admisibilă.

2. Un arbore din oțel este solicitat la încovoiere cu tensiunea $\sigma_i = 38$ MPa și la torsiune cu $\tau_t = 51$ MPa. Solicitarea cu $\sigma_i$ este rapidă, iar cu $\tau_t$ are caracter static.

Materialul de construcție se caracterizează prin:

— comportare liniar-elastică ($a = b = 1$);

— rezistență admisibilă la încovoiere (alternant simetrică), $\sigma_{i,ad} = 56$ MPa;

— rezistență admisibilă la torsiune (static), $\tau_{t,ad} = 124$ MPa.

În fibra întinsă a arborelui, conform relației (107) și observațiilor de sub relația (101) privitoare la exponenții din relația degradării totale, pentru acest caz:

$$D^* = \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_{i,ad}}\right)^{1,5} + \left(\frac{\tau_t}{\tau_{t,ad}}\right)^2 = \left(\frac{38}{56}\right)^{1,5} + \left(\frac{51}{124}\right)^2 = 0,728$$

Deoarece $D^* < 1$, gruparea de solicitări este admisibilă.

Dacă, de exemplu, ambele solicitări se aplică prin șoc:

$$D^* = \frac{\sigma_i}{\sigma_{i,ad}} + \frac{\tau_t}{\tau_{t,ad}} = \frac{38}{56} + \frac{51}{124} \approx 1,09,$$

de unde rezultă că solicitarea prin șoc, în acest caz, nu este admisibilă. Această situație poate fi evitată, fie prin mărirea duratei, $t$, în care sarcinile cresc de la zero la valoarea maximă, fie prin schimbarea perioadei de vibrație proprie, $T$, astfel încît

$t \in (0{,}5T;\ 3T)$ pentru fiecare dintre solicitări, caz în care acestea vor avea caracter de solicitări rapide, pentru care:

$$D^* = \left(\frac{\sigma_t}{\sigma_{t,ad}}\right)^{1,5} + \left(\frac{\tau_t}{\tau_{t,ad}}\right)^{1,5} = \left(\frac{38}{56}\right)^{1,5} + \left(\frac{51}{124}\right)^{1,5} = 0{,}823,$$

ceea ce înseamnă că solicitarea rapidă cu tensiunile respective este admisibilă.

3. O tijă dintr-un material cu $\sigma_{ad} = 110$ MPa şi $\sigma_{t,ad} = 35$ MPa, este supusă solicitării de tracţiune cu $\sigma = 72$ MPa şi de încovoiere cu $\sigma_t = 24$ MPa.

Deoarece $\sigma_{ad} \neq \sigma_{t,ad}$, nu se poate recurge la sumarea algebrică a tensiunilor, ci se recurge la conceptul de grupare de solicitări. În acest scop se calculează $D^*$.

Materialul se comportă neliniar-elastic; $a = 0{,}5$.

Sarcinile se aplică succesiv; întîi se aplică static sarcina de încovoiere, iar apoi sarcina de întindere — prin şoc. Ca urmare:

$$D^* = \frac{\sigma}{\sigma_{ad}} + \left(\frac{\sigma_t}{\sigma_{t,ad}}\right)^2 = \frac{72}{110} + \left(\frac{24}{35}\right)^2 = 1{,}125$$

Deoarece $D^* > 1$, solicitarea nu este admisibilă.

Dacă, însă, păstrînd caracterul fiecărei solicitări, se schimbă ordinea aplicării lor, $D^*$ devine:

$$D^* = \left(\frac{\sigma}{\sigma_{ad}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_t}{\sigma_{t,ad}}\right)^2 = \left(\frac{72}{110}\right)^2 + \left(\frac{24}{35}\right)^2 = 0{,}899,$$

deoarece în momentul aplicării lui $\sigma_t$, solicitarea de întindere este stabilizată, în acel moment ea are caracter static. În acest caz, $D^* < 1$, şi solicitarea este admisibilă. Evident că la început, la aplicarea lui $\sigma$ prin şoc, este necesar ca $\sigma/\sigma_{ad} < 1$, condiţie care este îndeplinită.

4. În lucrarea [17] se tratează calculul de rezistenţă la solicitări compuse a tamburului şi a bandajelor de rezemare ale agregatelor cu tambur rotativ, prin aplicarea principiului energiei critice. Utilizarea relaţiilor obţinute pentru degradarea efectivă, notată aici cu $D^*$, este exemplificată la calculul bandajelor de rezemare ale unui agregat cu tambur rotativ.

**Bibliografie**

17. JINESCU V. Rev, Chim. (Bucureşti), 41, nr. 5-6. 1990, p. 409.
18. JINESCU, V. V., „Utilaje tehnologice pentru industrii de proces" IV, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1989, p. 352.

**Intrat în redacţie: 21.II.1990**

# NOUTĂŢI TEHNICO-ŞTIINŢIFICE

## Industria chimică în Polonia

Producţia industriei chimice din Polonia a crescut în 1988 cu 6,5% faţă de 1987, iar producţia industrială totală a crescut cu 4,9%. Prelucrarea petrolului nu a atins însă nivelul de la sfîrşitul anilor '70. Aceasta a avut efecte asupra producţiei de produse aromatice ca benzen, xilen.

În 1988 s-au construit noi capacităţi pentru obţinerea dioxidului de titan (la Police) şi pentru cauciucurile de tractoare (la Debica). La Yedlicze a început construirea unor noi instalaţii pentru rafinarea petrolului. Principalele domenii în care se vor face investiţii sînt, printre altele, prelucrarea ţiţeiului, fibrele chimice, produsele din cauciuc, lacurie, vopselele şi materiile prime pentru acestea. Pentru industria electronică se vor fabrica materiale stratificate, materiale plastice speciale, copolimeri, lubrifianţi şi agenţi de separare. În tabelul 1 se prezintă evoluţia în ultimii ani a principalelor sectoare din industria chimică.

În tabelul 2 se prezintă evoluţia comerţului exterior în principalele sectoare ale Poloniei.

**Tabelul 1**

| | U.M. | 1987 | 1988 | 1989* | în %** |
|---|---|---|---|---|---|
| Prelucrarea ţiţeiului | mil.t | 14,3 | 15,0 | 5,0 | 100,6 |
| Vopsele sintetice | mii t | 17,0 | — | — | — |
| Mase plastice, din care: | mii t | 640,9 | 720,5 | 252,3 | 101,4 |
| PVC | mii t | 145,0 | 188,6 | 66,2 | 101,2 |
| polietilenă | mii t | 146,0 | 166,0 | — | — |
| polipropilenă | mii t | 64,0 | 80,7 | — | — |
| Cauciuc sintetic | mii t | 116,7 | 127,4 | 44,5 | 104,9 |
| Fibre chimice | mii t | 237,5 | 245,2 | 82,2 | 98,0 |
| Vopsele şi lacuri | mii t | 404,0 | — | — | — |

* Ianuarie pînă în aprilie.
** Faţă de perioada din anul anterior.

**Tabelul 2**

| | U.M. | 1987 | 1988 | 1989[1)] | în %[2)] |
|---|---|---|---|---|---|
| Export | | | | | |
| Produse petroliere | mii t | 527 | 793 | 321 | 143,9 |
| Vopsele sintetice | mrd.Zl)[2] | 6,71 | 13,66 | 4,57 | 137,9 |
| Vopsele şi lacuri | mrd.Zl)[2] | 13,66 | 27,71 | 13,0 | 191,5 |
| Import | | | | | |
| Produse petroliere | mil. t | 3,35 | 3,28 | 0,94 | 91,4 |
| Cauciuc natural | mii t | 44,8 | 35,1 | 11,9 | 90,7 |
| Cauciuc sintetic | mii t | 55,0 | 53,0 | 16,0 | 101,9 |
| Fibre chimice | mrd.Zl[3)] | 18,9 | 40,6 | 13,8 | 175,5 |

1) ianuarie pînă în aprilie; 2) faţă de perioada analogă din 1988; 3) la preţurile actuale.

Plaste und Kautschuk, nr. 1, ian. 1990, p. 36.

L.P.

ION CIOLAN

# Calculul temperaturii de fierbere a amestecurilor lichide multicomponente

C.Z.; 542.61:541.123.3

*Simularea utilajelor chimice cu ajutorul modelelor şi programelor matematice şi a calculatoarelor electronice presupune rafinarea continuă a metodelor folosite. Astfel, se obţine o asemănare cît mai mare între obiect şi model şi un timp de calcul cît mai redus. Se propune o metodă de reducere a timpului de calcul al temperaturilor de fierbere, pentru soluţii multicomponente.*

*The simulation of chemical equipments by means of mathematical models and programmes and electronic calculators implies the continuous refining of the methods used. This way, the closest possible similarity between the object and the model is obtained. A method of reducing the time for boilling temperature for multicomponent solutions is proposed.*

*Симулирование химического оборудования при помощи математических моделей и программ а также и ЭВМ предполагает непрерывное усовершенствование применяемых методов. Таким образом осуществляют всё более близкое сходство объекта с моделью и возможно более короткое время расчета. Предлагается метод сокращения времени расчета температур кипения для многокомпонентных растворов.*

Stabilirea temperaturii de fierbere a amestecurilor multicomponente presupune multe calcule, cu relaţii neliniare, şi, în consecinţă, se desfăşoară iterativ. Ca urmare, utilizarea calculatorului electronic este din ce în ce mai frecventă.

Dintre variabilele implicate, concentraţii şi temperatură, primele sînt considerate fixe în cazul temperaturii de fierbere; calculul iterativ corectează în mod repetat temperatura pînă cînd suma fracţiunilor molare calculate ale vaporilor, $\sigma = \Sigma y_i$, ajunge 1, cu o toleranţă prestabilită. În consecinţă, apare o fază de interpolare a temperaturii.

În literatură [1,2] se recomandă interpolarea liniară sau parabolică, funcţie de $\sigma$ sau $(1-\sigma)$, a temperaturii $T$, direct sau prin $(1/T)$ ori $(\ln T)$.

Încercări făcute cu ocazia simulării unor coloane de rectificare au demonstrat experimental, pe un număr mare de calcule, de ordinul a $10^5$ echilibre, că procedînd aşa cum s-a menţionat, se obţine convergenţa cea mai rapidă a calculelor de echilibru.

În cazul temperaturilor de fierbere, la care concentraţiile fazei lichide se menţin constante în cursul calculelor, este posibilă o accelerare a convergenţei prin introducerea unei funcţii de $T$, ceva mai complicată.

## Accelerarea calculului iterativ

Pentru deducerea unei asemenea funcţii, cu ajutorul căreia să se accelereze convergenţa calculului iterativ, s-au făcut unele aproximări după cum urmează:

— Constanta de echilibru (lichid-vapori) a fost exprimată [3] funcţie de coeficienţii de activitate şi fugacitate:

$$K_i = \frac{\nu_i^0 \gamma_i}{\varphi_i} \qquad (1)$$

— Întrucît coeficientul de activitate în fază lichidă $\gamma_i$ şi coeficientul de fugacitate în fază de vapori $\varphi_i$ variază puţin cu temperatura, se aproximează:

$$K_i = Ct_i \cdot \nu_i^0 \qquad (2)$$

Variaţia cu temperatura redusă, în diferenţe finite, rezultă după ce se notează $\ln \nu_i^0 = \psi_i$.

$$\ln K_i = \ln Ct_i + \ln \nu_i^0$$

$$\frac{\Delta K_i}{K_i \Delta \theta_i} = \psi_i' \qquad (3)$$

din care:

$$\psi_i = \psi_i(\theta_i, \omega_i);$$

$\theta_i$ este temperatura redusă a componentului „$i$";
$\omega_i$ — factorul acentric al componentului „$i$";
$\psi_i'$ — derivata în $\theta_i$ a funcţiei $\psi_i$;
$\nu_i^0$ — coeficientul de fugacitate al lichidului „$i$" pur la temperatura şi presiunea amestecului.

Din relaţia de definiţie a constantei de echilibru:

$$y_i = K_i \cdot x_i \qquad (4)$$

în care:

$y_i$ este fracția molară în vapori a componentului „$i$";

$x_i$ — fracția molară în lichid a componentului „$i$",

rezultă, la temperatura de fierbere ($x_i$ = const.), $\ln y_i = \ln K_i + \ln x_i$

$$\frac{\Delta y_i}{y_i} = \frac{\Delta K_i}{K_i} \tag{5}$$

Împreună cu (3) se obține:

$$\frac{\Delta y_i}{y_i} = \psi_i' \cdot \Delta\theta_i \tag{6}$$

sau:

$$\Delta y_i = y_i \cdot \psi_i' \cdot \Delta\theta_i \tag{6'}$$

Dacă prin $\Delta$ se înțelege depărtarea de echilibru, iar pentru $\psi_i'$ și $\theta_i$ se acceptă, ca aproximații, valori medii comune tuturor componenților, relația (6') devine:

$$y_i = y_i \cdot \psi_m' \cdot \Delta\theta_m = y_i - y_{i_{eq}} \tag{6''}$$

în care $y_{i_{eq}}$ reprezintă concentrația la echilibru. Însumînd pentru toți componenții se obține:

$$\psi_m' \cdot \Delta\theta \cdot \sum y_i = \sum y_i - 1 \tag{7}$$

sau:

$$\Delta\theta_m = \frac{\sum y_i - 1}{\psi_m' \cdot \sum y_i} = \theta - \theta_{eq} \tag{8}$$

relație care poate fi utilizată direct în calculul iterativ al temperaturii de fierbere dacă se dispune de un mijloc de evaluare, chiar aproximativ, al funcției $\psi_m'$.

**Structura dispozitivului de accelerare a convergenței**

În cele ce urmează a fost utilizată [3] o metodă de calcul în care, după cum s-a admis, $\psi$ este funcție numai de $\theta$ și $\omega$. Desigur, acceptarea unei valori aproximative, medie pentru toți componenții, $\omega_m$ devine obligatorie.

Coeficientul de fugacitate [3] este calculat cu ajutorul a două componente, combinate liniar:

$$\log \nu^0 = \log \nu^{(0)} + \omega \log \nu^{(r)} \tag{9}$$

în care:

$$\log \nu^{(0)} = 5{,}75748 - 3{,}01761/\theta - 4{,}985 \cdot \theta + 2{,}023 \cdot \theta^2$$

$$\log \nu^{(r)} = -4{,}23893 - 1{,}2206/\theta + 8{,}65808 \cdot \theta \tag{10}$$

Relațiile (10) provin din [3]; unii termeni au fost omiși pentru că au un efect mai mic decît aproximațiile făcute.

În continuare s-a apreciat că $\omega_m = 0{,}2$ obținîndu-se:

$$\log \nu^0 = 4{,}91 - 3{,}26/\theta - 3{,}26 \cdot \theta + 2{,}023 \cdot \theta^2 \tag{11}$$

Cu această funcție și cu relația (8) s-au făcut corecțiile $\Delta\theta_m$ în calculul iterativ al temperaturii de fierbere, într-un program în care $\gamma$ și $\nu^0$ sînt calculate după Chao-Seader [3], iar $\theta = 1$ întotdeauna. Schema logică a programului este redată în figura 1.

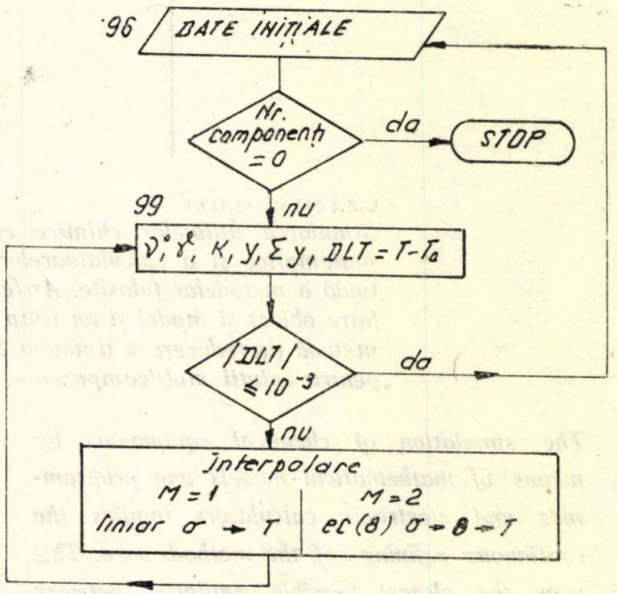



Fig. 1

**Performanțele metodei**

Cu acest program au fost executate calculele iterative, pentru două soluții; una cu doi componenți, ciclohexan și toluen (I); cealaltă cu 7 componenți, aromatici (II — tabelul 1).

Pentru fiecare soluție au fost executate cîte 24 de calcule ale temperaturilor de fierbere: 12 cu interpolare clasică liniară, a temperaturii, $\sigma \to T$ și 12 cu interpolare după ecuația (8), după cum se observă în tabelul 2.

În tabelul 1 sînt expuse 4 tipuri de compoziții: I*A*, I*B*, II*A*, II*B*, fiecăruia corespunzîndu-i un grup de 12 calcule; în total 48 calcule iterative.

Fiecare grup de 12 calcule cuprinde două serii de cîte 6 calcule caracterizate prin compoziții diferite ale fazei lichide și prin temperaturi diferite de inițializare ale calculelor. Cele două serii corespund celor două moduri de interpolare, menționate.

**Tabelul 1**

| Soluția | | Componenți | Fracții molare inițiale A | Fracții molare inițiale B | Temperatura inițială, K | Presiunea, atm |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 1 | Ciclohexan | 0,5 | 0,1 | 373,15 | 1 |
| | 2 | Toluen | 0,5 | 0,9 | | |
| II | 1 | Benzen | 0,2 | 0,01 | 373,15 | 1 |
| | 2 | Toluen | 0,1 | 0,01 | | |
| | 3 | Etil benzen | 0,2 | 0,01 | | |
| | 4 | o-Xilen | 0,1 | 0,01 | | |
| | 5 | m-Xilen | 0,2 | 0,01 | | |
| | 6 | p-Xilen | 0,1 | 0,01 | | |
| | 7 | i-propilbenzen | 0,1 | 0,94 | | |

Seriile de 6 calcule încep cu temperaturile de inițializare indicate în tabelul 1. Aceasta evoluează iterativ către temperatura de fierbere, care odată obținută devine și temperatură de inițializare pentru calculul următor al seriei.

Concentrațiile primelor calcule sînt de asemenea indicate în tabelul 1. Ele rămîn constante în cursul calculului. Odată cu temperatura de fierbere, programul calculează și o compoziție a fazei de vapori care ulterior este considerată compoziție a fazei lichide, pentru calculul următor (tabelul 2).

Numărul de iterații efectuate pentru fiecare calcul este indicat în tabelul 2. De exemplu, numărul de iterații 6, cu asterisc, din tabelul 2 se referă la calculul temperaturii de fierbere pentru o soluție multicomponentă cu compoziția lichidului provenită din calculul anterior, cel de deasupra (din vapori), cu 5 iterații. Temperatura inițială de calcul este identică cu temperatura de fierbere provenită din același calcul anterior.

Calculul a folosit interpolarea clasică și pentru comparație a fost refăcut în condiții identice, dar cu interpolare după ecuația (8). Numărul de iterații, în acest caz (tabelul 2) a fost același, 6**.

Examinînd tabelul 2 se observă că, în general, numărul de iterații scade de la un echilibru la cel următor.

Timpul de calcul, cu un calculator obișnuit Felix, este de ordinul 2 s pentru fiecare echilibru.

O statistică simplă arată că din 24 de echilibre calculate, 8 au consumat timpi de calcul egali, cînd au fost folosite cele două metode, liniară și prin ecuația (8). La două echilibre numărul de iterații a crescut prin aplicarea metodei noi. În rest, la 14 echilibre, adică 58 % din cazuri, timpul de calcul a scăzut.

**Tabelul 2**

| Compoziții | Mod de calcul iterativ al temperaturii | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\sigma \to T$ liniar | | | | $\sigma \to 0$ prin ecuația (8) | | | |
| | Număr de componenți | | | | | | | |
| | (I) 2 | | (II) 7 | | (I) 2 | | (II) 7 | |
| | Număr de iterații pentru soluțiile din tabelul 1 | | | | | | | |
| | A | B | A | B | A | B | A | B |
| 1 | 5 | 5 | 6 | 9 | 4 | 5 | 5 | 8 |
| 2 | 5 | 5 | 6 | 5 | 4 | 4 | 6 | 4 |
| 3 | 5 | 5 | 6 | 6* | 3 | 4 | 6 | 6** |
| 4 | 4 | 5 | 5 | 6 | 3 | 4 | 5 | 7 |
| 5 | 4 | 5 | 4 | 6 | 3 | 4 | 4 | 6 |
| 6 | 4 | 5 | 4 | 4 | 3 | 3 | 4 | 5 |

## Concluzii

Din cele prezentate se poate constata că, prin aplicarea metodei propuse, timpul de calcul al temperaturii de fierbere poate fi redus în raport cu metodele uzuale.

Aplicarea metodei propuse la alte tipuri de echilibre, isentalpice sau la raport lichid/vapori dat, nu dă rezultate din cauza zgomotului mare produs de relaxarea concentrațiilor în ambele faze.

Încercările făcute pentru optimizarea coeficienților ecuației (11) nu au dus la rezultate superioare. Orice tentativă de reglare fină a acestor coeficienți contravine caracterului larg al aproximațiilor făcute la elaborarea ecuației (11).

**Bibliografie**


1. RENON, H., „Calcul sur ordinateur des equilibres I/v et 1/1", Ed Technic, Paris, 1971.
2. KÖPPSEL, R., „Ausgewählte Rechnerische Methoden der Verfahrenstehnik". AK. Verlag Berlin, 1974.
3. CHAO, K.C. și SEADER, J.D., AICHEJ, 7, nr. 4, 1961, p. 598.



Intrat în redacție: 22.IX.1988

BUJOR OLTEANU

# Probleme actuale în prelucrarea țițeiului

## III. Căi și alternative de creștere a eficienței economice în prelucrarea țițeiului

C.Z.: 665.6

*În conjunctura actuală de prețuri la țiței și produse petroliere, rafinăriile care produc cantități mari de păcură și produse de calitate inferioară nu sînt rentabile. Pentru creșterea eficienței economice a prelucrării țițeiului, sînt necesare măsuri care să conducă la stabilirea căilor și alternativelor prin care, la nivelul fiecărei rafinării, să se asigure prelucrarea și valorificarea optimă a materiilor prime. Sînt prezentate principalele alternative de prelucrare a țițeiului și păcurii, care ar putea duce la îmbunătățirea eficienței economice.*

*Under the present circumstances arisen from the prices of crude oil and products, the refineries supplying great amounts of reduced crude and low quality products are not profitable any more. In order to increase the economical efficiency of crude oil processing, there are necessary measures guiding to the preparation of the ways and alternatives that can provide a sound processing and capitalization of feedstocks at the level of each refinery. This study shows the main alternatives for processing crude oil and reduced crude which, in author's view, could lead to the economic efficiency upgrading.*

*При настоящей коньюнктуре цен на нефть нефтеперегонные установки производящие большие количества мазута и низкокачественных продуктов, нерентабельны. Для улучшения экономической эффективности нефтепереработки необходимы меры, которые могут привести к установлению путей и альтернатив, которые обеспечили бы, для каждого нефтеперегонного завода ,оптимальную переработку и использование сырья. Описаны основные альтернативы переработки нефти и мазута, которые могли бы привести к улучшению экономической эффективности.*

Modificările care au intervenit și care sînt prognozate pe piața mondială — în ceea ce privește oferta de țițeiuri și cererile de produse — impun măsuri complexe tehnico-economice și organizatorice la nivelul fiecărei rafinării pentru a răspunde noilor cerințe ale pieței în condiții de eficiență economică sporită.

Reducerea cererilor de combustibili grei de focare, în special a celor cu conținut ridicat de sulf, situează problema conversiei păcurii în produse distilate în centrul preocupărilor tehnico-economice și ecologice ale rafinăriilor.

În Europa de Vest, cererile de combustibili lichizi grei din consumul total de produse petroliere se prognozează să se reducă de la 18,4 % în 1990, la 15,9 % în 1995, 14,4 % în anul 2000 și 12,5 % în anul 2010 [1].

În rafinăriile cu scheme simple de prelucrare și în rafinăriile în care se prelucrează țițeiuri grele (cu potențial de produse albe de 40—45%), chiar în condițiile existenței în profil a unor instalații de prelucrări secundare, ponderea produselor negre este ridicată — ajungînd pînă la 30% față de țițeiul prelucrat.

Avînd în vedere că prețurile oferite pe piața externă pentru combustibilii grei de focare se situează între 65 și 70 % din prețul țițeiului, sînt necesare măsuri care să conducă la reducerea producției de păcură la nivelul necesar consumului intern.

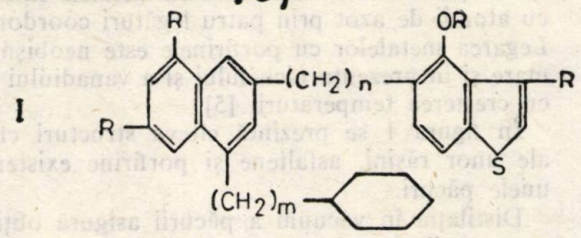
Alegerea căilor și alternativelor de prelucrare a țițeiurilor pentru fiecare rafinărie în parte necesită studii tehnico-economice pentru optimizarea schemelor de prelucrare, în funcție de calitatea materiilor prime prelucrate.

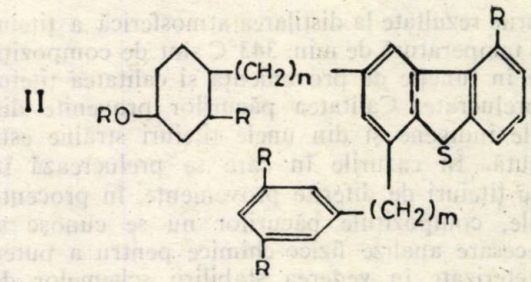
Prelucrarea păcurii reprezintă una dintre principalele direcții pentru îmbunătățirea eficienței prelucrării țițeiului.

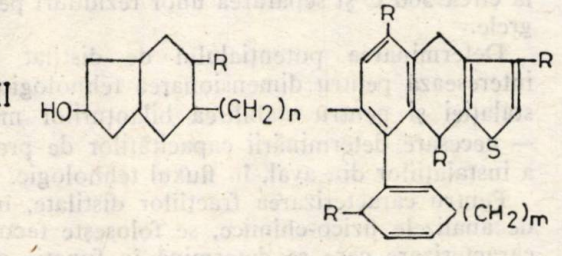
Mai buna cunoaștere a proprietăților fizico-chimice ale păcurilor reprezintă o condiție obligatorie pentru alegerea schemelor de adîncire a prelucrării țițeiului.

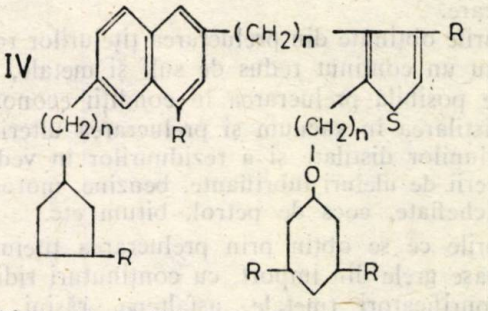
Dr. ing. BUJOR OLTEANU, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării — Ploiești.

## A. RĂSINI /3/



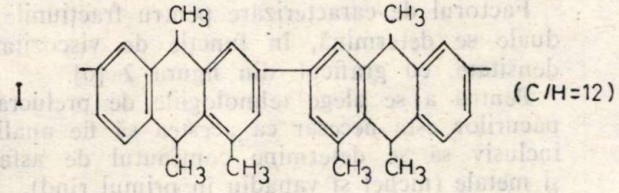


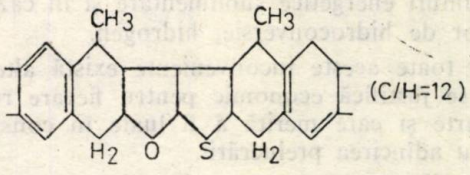


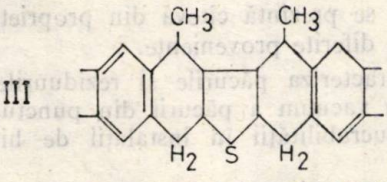


COMPOZITIA ELEMENTARA A UNOR RASINI C - 85,28 %, H - 10,26 %; S - 0,40 %, O - 4,06 %
IN MULTE CAZURI RASINILE MAI CONTIN AZOT SI METALE (Fe, Mg, V, Ni)
MASA MOLECULARA MEDIE 550 - 850

## B. ASFALTENE /3/

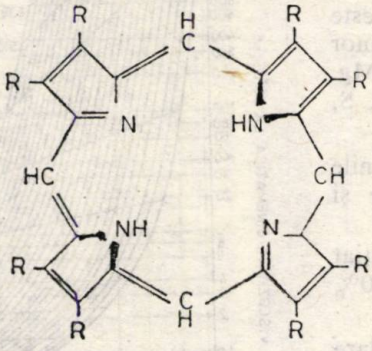






COMPOZITIA ELEMENTARA A UNOR ASFALTENE C - 80 - 86 %, S - 9 %, O - 1 - 9 %, N - 2 %
MASA MOLECULARA 1600 - 600, METALE / 0,1 - 0,4 % V, 0,03 - 0,1 % Ni, etc

## C. PORFIRINE



## D. METALO - PORFIRINE /7/

LEGATURA DINTRE METALE (V, Ni, Fe, Cu) SI PORFIRINE SE PRESUPUNE CA ESTE
REALIZATA PRIN LEGATURI COORDONATIVE CU 4 ATOMI DE AZOT

Fig. 1. Contaminanţi existenţi în păcură şi reziduuri de vid.

## 1. Compoziția păcurilor și caracterizarea lor în vederea prelucrării

Păcurile rezultate la distilarea atmosferică a țițeiului la o temperatură de min. 343°C sînt de compoziții diferite în funcție de proveniența și calitatea țițeiurilor prelucrate. Calitatea păcurilor provenite din țițeiurile indigene și din unele țițeiuri străine este cunoscută. În cazurile în care se prelucrează în amestec țițeiuri de diferite proveniențe, în procente variabile, compozițiile păcurilor nu se cunosc și sînt necesare analize fizico-chimice pentru a putea fi caracterizate în vederea stabilirii schemelor de prelucrare.

Păcurile obținute din prelucrarea țițeiurilor românești au un conținut redus de sulf și metale, ceea ce face posibilă prelucrarea în condiții economice prin distilarea în vacuum și prelucrarea ulterioară a fracțiunilor distilate și a reziduurilor în vederea producerii de uleiuri lubrifiante, benzine, motorine, gaze lichefiate, cocs de petrol, bitum etc.

Păcurile ce se obțin prin prelucrarea țițeiurilor sulfuroase grele din import, cu conținuturi ridicate de impurificatori (metale, asfaltene, rășini etc.) face dificilă conversia acestora în produse cu valoare ridicată, datorită tehnologiilor sofisticate care au fost elaborate în acest scop și care necesită utilaje speciale, fonduri importante de investiții, consumuri energetice suplimentare și în cazul proceselor de hidroconversie, hidrogen.

Cu toate aceste inconveniente există alternative care se justifică economic pentru fiecare rafinărie în parte și care merită a fi luate în considerație pentru adîncirea prelucrării.

Păcurile obținute ca reziduuri după distilarea atmosferică a țițeiurilor la temperatura de min. 343°C conțin diferite cantități de:

— hidrocarburi aromatice condensate, naftenoaromatice, parafină solidă cu mase moleculare mari din seria hidrocarburilor $C_{25}$—$C_{70}$, rășini, asfaltene, porfirine, metalo-porfirine, carboizi și diverși alți contaminanți.

Compușii cu sulf, oxigen, azot, metale, existenți în țiței, se concentrează în păcură.

Diversitatea mare a compozițiilor păcurilor este ilustrată și de elementele identificate în cenușile unor țițeiuri — printre care: Na, K, Cu, Ag, Au, Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Al, Si, Ti, Sn, N, P, V, As, O, S, Cr, Mo, Cl, Br, I, Co, Ni, U [2].

Sub acțiunea căldurii și a oxigenului rășinile existente în țițeiuri se transformă în asfaltene și acestea prin condensare formează carbene.

Studiile și cercetările efectuate au evidențiat faptul că unele reziduuri petroliere conțin 100% heterocompuși [3].

În unii heterocompuși cu greutăți moleculare mai mari de 500 există compuși policiclici cu cîte doi atomi de sulf în moleculă [4]. Numărul nucleelor aromatice și naftenice în scheletul heterocompușilor cu sulf, crește cu creșterea masei moleculare.

Rășinile, asfaltenele și porfirinele au structuri macromoleculare complexe și conțin unele metale (Fe, Mg, V, Ni etc.).

În urma unor cercetări efectuate asupra naturii metaloporfirinelor s-a stabilit că metalele sînt legate cu atomii de azot prin patru legături coordonative. Legarea metalelor cu porfirinele este neobișnuit de mare și în prezența nichelului și a vanadiului crește cu creșterea temperaturii [5].

În figura 1 se prezintă cîteva structuri chimice ale unor rășini, asfaltene și porfirine existente în unele păcuri.

Distilația în vacuum a păcurii asigură obținerea unor distilate grele cu temperaturi de fierbere pînă la circa 560°C și separarea unor reziduuri petroliere grele.

Determinarea potențialului de distilat de vid interesează pentru dimensionarea tehnologică a instalației și pentru stabilirea bilanțurilor materiale — necesare determinării capacităților de prelucrare a instalațiilor din aval, în fluxul tehnologic.

Pentru caracterizarea fracțiilor distilate, în afară de analizele fizico-chimice, se folosește factorul de caracterizare care se determină în funcție de temperatura medie molară de fierbere exprimată în „K" și greutatea specifică a fracțiunii distilate la 15,56°C cu relația:

$$K = \frac{1{,}216\sqrt[3]{T}}{\rho}$$

Factorul de caracterizare pentru fracțiunile reziduale se determină, în funcție de viscozitate și densitate, cu graficul din figura 2 [6].

Pentru a se alege tehnologiile de prelucrare a păcurilor este necesar ca acestea să fie analizate, inclusiv să se determine conținutul de asfaltene și metale (nichel și vanadiu în primul rînd).

În tabelul 1 se prezintă cîteva din proprietățile unor păcuri de diferite proveniențe.

Pentru a caracteriza păcurile și reziduurile de la distilarea în vacuum a păcurii din punctul de vedere al prelucrabilității în instalații de hidro-

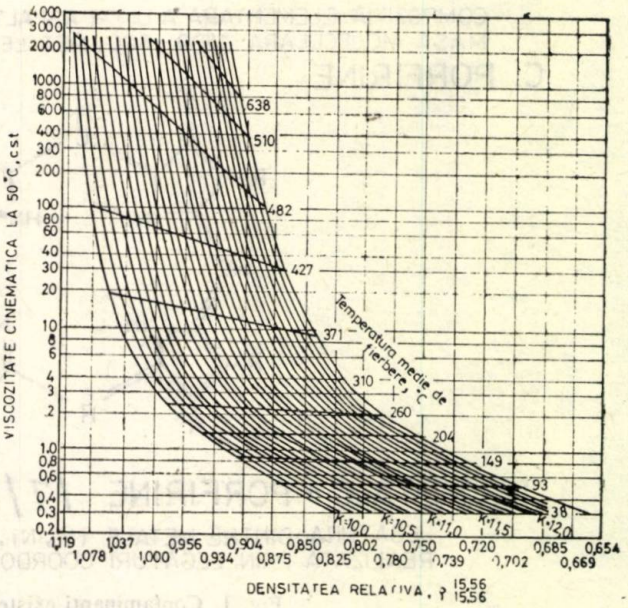



Fig. 2. Determinarea factorului de caracterizare în funcție de densitate și de viscozitate [6].

**Tabelul 1**

PROPRIETĂŢI ALE UNOR PĂCURI DE DIFERITE PROVENIENŢE

| Nr. crt. | Tipul de ţiţei | Păcură % vol. faţă de ţiţei | Densitate, $d_4^{20}$ | Conţinut în: | | | Cifră de cocs, % gr | Viscozitate, Cst/100 °C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | sulf, % gr. | asfaltene, % gr. | V + Ni, p.p.m. | | |
| 1 | Neparafinos România (343°C) [7] | 40—60 | 0,932—0,979 | 0,21—0,59 | — | 20—30 | 4,21—10,3 | 25,4—113 |
| 2 | Semiparafinos România (343°C)[7] | 38,0—53 | 0,931—0,968 | 0,22—0,54 | — | — | 4,20—8,90 | 21,1—42 |
| 3 | Parafinos România (343°C) [7] | 30,5—54 | 0,903—0,951 | 0,13—0,46 | — | 12—18 | 2,62—8,16 | 10,0—36,1 |
| 4 | Murban Abu-Dhabi (350°C) | 34,51 | 0,918 | 1,49 | 0,21 | 4 | 3,7 | 10,8 |
| 5 | Arabian uşor (343°C) | 44,7 | 0,945—0,953 | 2,75—3 | 3,5 | 30—34 | 7,6 | 21 |
| 6 | Burgan — Kuwait (350°C) | 48,79 | 0,969 | 4,06 | 2,6 | 63 | 9,5 | 48,6 |
| 7 | Kirkuk — Iraq (343°C) | 35—39,3 | 0,967 | 4,00 | 3,3 | 80 | 8,4 | 30,1 (350°C) |
| 8 | Agha Jari — Iran (343°C) | 42 | 0,950 | 2,50 | 1,6 | (124+36) | — | 27,8 |
| 9 | Gach Saran — Iran (350°C) | 45,73 | 0,968 | 2,6 | 3,8 | 267 | 10,2 | 57,3 |
| 10 | Leona — Venezuela (371°C) | 50,5 | 0,983 | 2,2 | — | — | 10,1 | 142 |
| 11 | Arabian greu (343°C) | 53,1 | 0,984 | 4,19 | — | 123 | 13,2 | 108 |
| 12 | Khafji (343°C) | 53 | 0,987 | 4,3 | — | 75 | 15,6 | 112 |
| 13 | Ratawi, Neutral zone (327°C) | 61,21 | 0,996 | 5,36 | — | 105 | 15,9 | — |
| 14 | Romaşchino (360°C) | 43,57 | 0,964 | 2,69 | — | 154 | 9,27 | 55 |
| 15 | Ekofisk — Norvegia Marea Nordului | 38,8 | 0,925 | 0,39 | — | 7 | 4 | 170/50°C |

desulfurare şi de conversie catalitică pe baza compoziţiei, acestea pot fi clasificate în 4 tipuri.

În tabelul 2 se prezintă clasificarea păcurilor după conţinutul de asfaltene, metale şi cifra de cocs Conradson.

Cifra de cocs se determină după metodele Conradson şi Ramsbottom. În figura 3 se prezintă curba de colerare între cifra de cocs Conradson şi cifra de cocs Ramsbottom.

## 2. Producţiile de combustibili de focare în rafinării

Păcura rezultată de la distilarea atmosferică a ţiţeiului, care nu se supune în continuare prelucrării împreună cu reziduurile de la distilarea sub vacuum a păcurii, extractele de la solventările selective, gaciurile de la deparafinări, motorinele de cracare catalitică se folosesc de regulă pentru prepararea combustibililor de focare. În majoritatea cazurilor condiţia de viscozitate pentru combustibilii de focare este de 400 cSt la 50°C. Există consumatori care impun şi alte condiţii de calitate pentru combustibilii de focare.

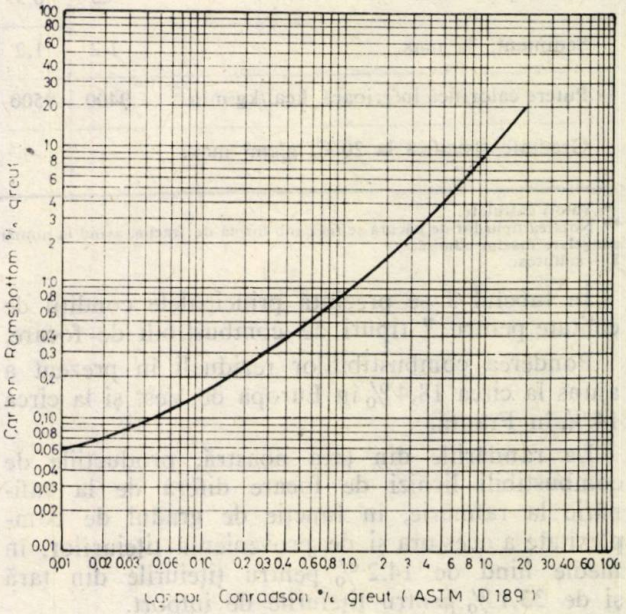



Fig. 3. Date de corelare între carbon Conradson şi carbon Ramsbottom

**Tabelul 2**

TIPURI DE REZIDUURI PETROLIERE SULFUROASE ŞI CARACTERIZAREA LOR DIN PUNCTUL DE VEDERE AL POSIBILITĂŢILOR DE HIDRODESULFURARE CATALITICĂ

| Tipul | Conţinut de metale | Conţinut de asfaltene | Cifra de cocs Conradson | Caracterizarea reziduurilor la desulfurare catalitică |
|---|---|---|---|---|
| I | Sub 65 p.p.m. Ni+V (mic) | Sub 3% gr. (mic) | Sub 5% gr. (mic) | Se pot supune hidrosulfurării catalitice pentru a reduce conţinutul de sulf sub 0,3%. |
| II | 65—110 p.p.m. Ni+V (moderat) | Sub 3% gr. | Sub 5% gr. | idem |
| III | 110—200 p.p.m. Ni+V (mare) | Peste 6% gr. (ridicat) | 5—10% gr. | Se pot hidrodesulfura pînă la 0,5% S în condiţii normale. |
| IV | Peste 200 p.p.m. Ni+V (ridicat) | Sub 3% gr. | Sub 5% gr. | Necesită consumuri mari de catalizator, ceea ce conduce la costuri nejustificat de ridicate. |

Tabelul 3

CONDIŢII DE CALITATE PENTRU COMBUSTIBILI DE FOCARE

| Condiţii de calitate | Conform STAS 51-83** | | | | Tipul I după Shell | Tipul 100 V după GOST 10.585-75 | Tipul 100 după GOST 10.585-75 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Tipul** 50/30 | Tipul 40/45 | Tipul 70/25 | Tipul 300/50S | | | |
| – Viscozitate, °E, la 50°C max. | 50 | 40 | 70 | 300* | 120 Cst (16,4°E*) | la 80°C max. 10°E | la 80°C 16,0°E |
| – Punct de curgere, °C max. | 30 | 45 | 25 | 50 | –6 | 25 | 25 |
| – Temp. de inflamare, °C min. | 90 | 90 | 90 | 100 | 62–160 | 110 în vas închis | 110 în vas închis |
| – Carbon Conradson, % max. | 14 | 14 | 14 | 25 | 1,2 (Tip II – 2,5) | – | – |
| – Sulf, % max. | 1 | 1 | 1 | 4,5 | 1 | 0,5 2 sulfuros | 0,5 2 sulfuros |
| – Apă, % vol. max. | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1 | 0,75 | 0,3 | 1,5 |
| – Cenuşă, % max. | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,1 | 0,05 | 0,14 |
| – Sediment, % max. | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,5 | 0,15 | 0,20 | 1,5 |
| – Putere calorifică inferioară, kcal/kg min. | 9400 | 9500 | 9200 | 9200 | | | |
| – Greutate specifică la 20°C, g/cm³ max. | – | – | – | – | 0,975 | 1,015 | 1,015 |

* Valori calculate.
** Notarea tipurilor de păcură se face sub formă de fracţie, avînd la numărător viscozitatea convenţională în °E, la 50°C, iar la numitor temperatura de congelare maxim admisă.
S — sulfuros.

În tabelul 3 se prezintă principalele condiţii de calitate pentru 7 tipuri de combustibili de focare.

Ponderea combustibililor reziduali în prezent a ajuns la circa 18,4 % în Europa de Vest şi la circa 14 % în Franţa.

La rafinăriile din ţara noastră, producţiile de combustibili lichizi de focare diferă de la rafinărie la rafinărie, în funcţie de gradul de complexitate a acestora şi de provenienţa ţiţeiurilor, în medie fiind de 14,2 % pentru ţiţeiurile din ţară şi de 33,1 % pentru ţiţeiurile de import.

Producţii mici de combustibili lichizi de focare, în raport cu ţiţeiul prelucrat, există la unităţile care au în profil instalaţii de cocsare întîrziată, blocuri de ulei, bitum, în timp ce la rafinăria Crişana, la care se prelucrează ţiţeiuri asfaltoase extrase prin procese de combustie subterană şi la combinatele în care se prelucrează ţiţeiuri sulfuroase grele din import, combustibilii de focare depăşesc o treime din ţiţeiul prelucrat.

În aceste condiţii, datorită preţurilor scăzute la care se comercializează pe piaţa mondială, sînt necesare măsuri care să conducă la minimalizarea producţiilor de combustibili de focare şi care nu trebuie să depăşească necesităţile de consum ale ţării noastre.

Pentru diminuarea ponderii combustibililor de focare în rafinării şi pentru creşterea cantităţilor de produse petroliere şi petrochimice cu valori ridicate, în detrimentul produselor negre, trebuie să se reconsidere schemele de prelucrare, să se introducă noi tehnologii pentru adîncirea prelucrării şi să se modernizeze instalaţiile de prelucrare existente.

## 3. Alternative de prelucrare a păcurilor

În funcţie de calitatea păcurilor, de cererile de produse şi de preţurile oferite pentru produsele petroliere şi petrochimice se stabilesc diferite scheme de prelucrare. În figura 4 sînt prezentate principalele alternative de prelucrare a păcurilor.

### 3.1. *Principalele procese de prelucrare directă a păcurilor*

Păcurile, în funcţie de compoziţiile lor, pot fi supuse prelucrării directe în instalaţii de: cocsare, cracare termică, reducere de viscozitate, hidrodesulfurare, cracare catalitică, hidrocracare, gazeificare.

Adoptarea tehnologiei necesită studii de fezabilitate pentru calculul indicatorilor de eficienţă economică.

### 3.2. *Procese indirecte de prelucrare a păcurilor*

În cazurile în care calitatea păcurilor şi tehnologiile de prelucrare existente nu fac posibilă prelucrarea directă a păcurii în condiţii de eficienţă economică, adîncirea prelucrării se realizează indirect prin distilarea în vacuum şi prelucrarea în

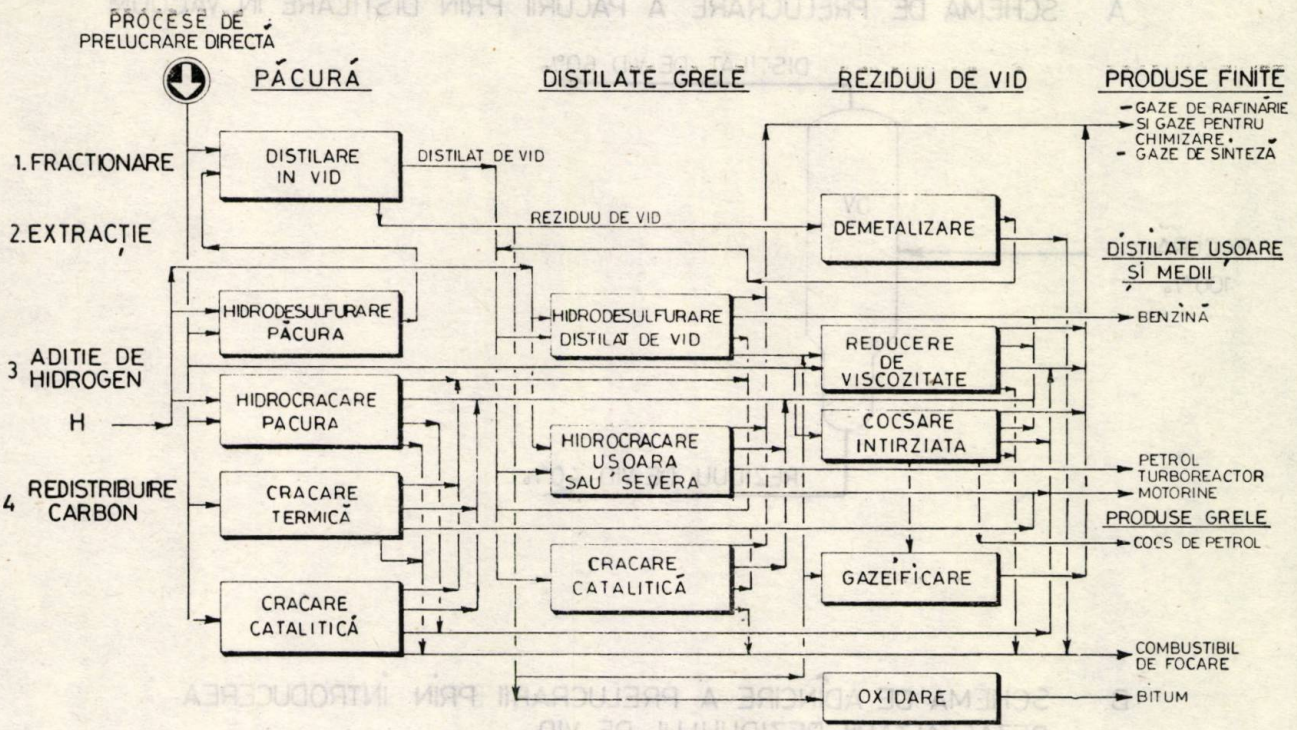



Fig. 4. Alternative de prelucrare a păcurii.

continuare separat a fracțiunilor distilate și a reziduurilor. La rafinăriile din țara noastră calea de prelucrare indirectă a păcurii are o largă aplicabilitate, capacitățile de prelucrare existente reprezentînd 49 % față de capacitățile de distilare atmosferică a țițeiului în timp ce în Anglia reprezintă 44,86% în R.F.G. 40,09 %, în Japonia 38,94,%, în Franța 36,51%, în Italia 24,09%.

Fracțiunile distilate obținute prin distilarea sub vacuum a păcurilor parafinoase (de tipul Gura Ocniței), pot fi folosite pentru obținerea uleiurilor cu indici de viscozitate ridicați prin prelucrare în instalații de extracție selectivă, deparafinare, dezasfaltare și hidrofinare.

Fracțiunile distilate sub vacuum provenite din țițeiuri naftenice pot fi folosite pentru fabricarea uleiurilor naftenice cu indici de viscozitate în jur de 50 și cu puncte de congelare foarte scăzute. Din acestea se pot obține în condiții avantajoase uleiuri de transformator, uleiuri electroizolante, uleiuri albe etc.

Distilatele de vid totale pot fi valorificate superior prin procese de conversie termocatalitică cum sînt cele de cracare catalitică și hidrocracare.

### 3.3. *Căi de maximizare a fracțiunilor distilate din păcură prin procese de separare*

Eficiența ridicată care se poate obține prin prelucrarea termocatalitică a fracțiunilor distilate justifică realizarea unor modernizări la instalațiile existente de distilare sub vacuum a păcurilor, de dezasfaltare și chiar de construire a unor instalații noi care să asigure maximizarea fracțiunilor distilate și reducerea la minim a reziduurilor petroliere.

Calea cea mai simplă pentru obținerea unor cantități suplimentare de distilate de vid este de a moderniza instalațiile existente de distilare sub vacuum pentru reducerea presiunilor remanente pînă la 10 mm Hg, a căderilor de presiune prin folosirea de umplutură în locul talerelor cu clapeți.

Aceste măsuri pot contribui la majorarea producției de distilate de vid cu 15—30% față de producțiile care se obțin în prezent.

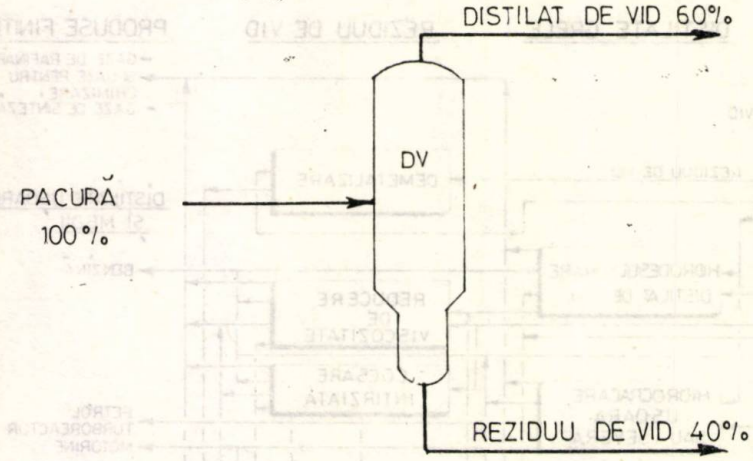
### 4. Posibilități de creștere a ponderii produselor distilate în detrimentul produselor negre prin prelucrarea reziduurilor petroliere în instalații de extracție

Pentru recuperarea hidrocarburilor grele nedistilabile din reziduurile de vid se pot folosi procese de dezasfaltare cu solvenți. Procesele de dezasfaltare cu propan a reziduurilor provenite de la distilarea sub vacuum a păcurilor provenite din țițeiuri selecționate au o largă aplicabilitate în rafinăriile care produc lubrifianți.

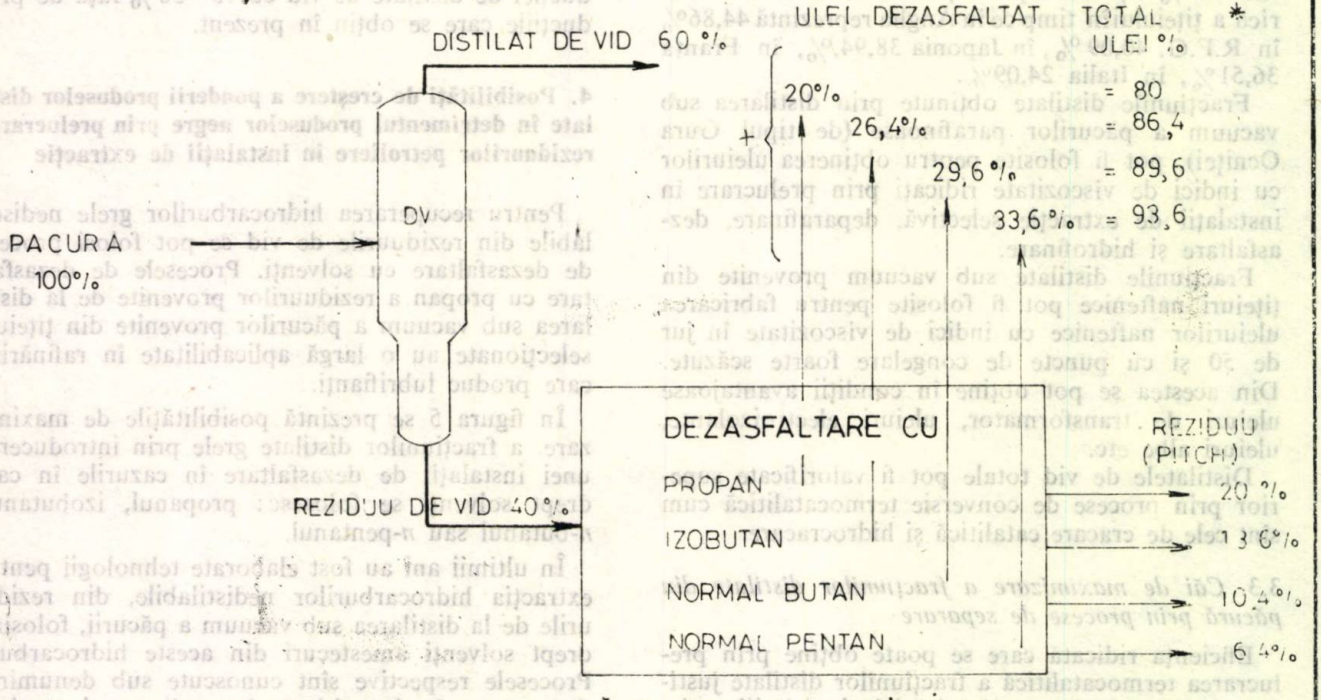
În figura 5 se prezintă posibilitățile de maximizare a fracțiunilor distilate grele prin introducerea unei instalații de dezasfaltare în cazurile în care drept solvenți se folosesc: propanul, izobutanul, *n*-butanul sau *n*-pentanul.

În ultimii ani au fost elaborate tehnologii pentru extracția hidrocarburilor nedistilabile, din reziduurile de la distilarea sub vacuum a păcurii, folosind drept solvenți amestecuri din aceste hidrocarburi. Procesele respective sînt cunoscute sub denumirea de procese de dezasfaltare-demetalizare și prezintă interes datorită marii flexibilități în prelucrarea reziduurilor petroliere de diferite proveniențe. În funcție de proveniența și compoziția materiilor prime, a calității uleiurilor demetalizate ce se doresc a fi obținute — se alege solventul și se stabilesc condițiile de operare pentru a se obține randamente maxime de ulei.

A SCHEMA DE PRELUCRARE A PĂCURII PRIN DISTILARE ÎN VACUUM

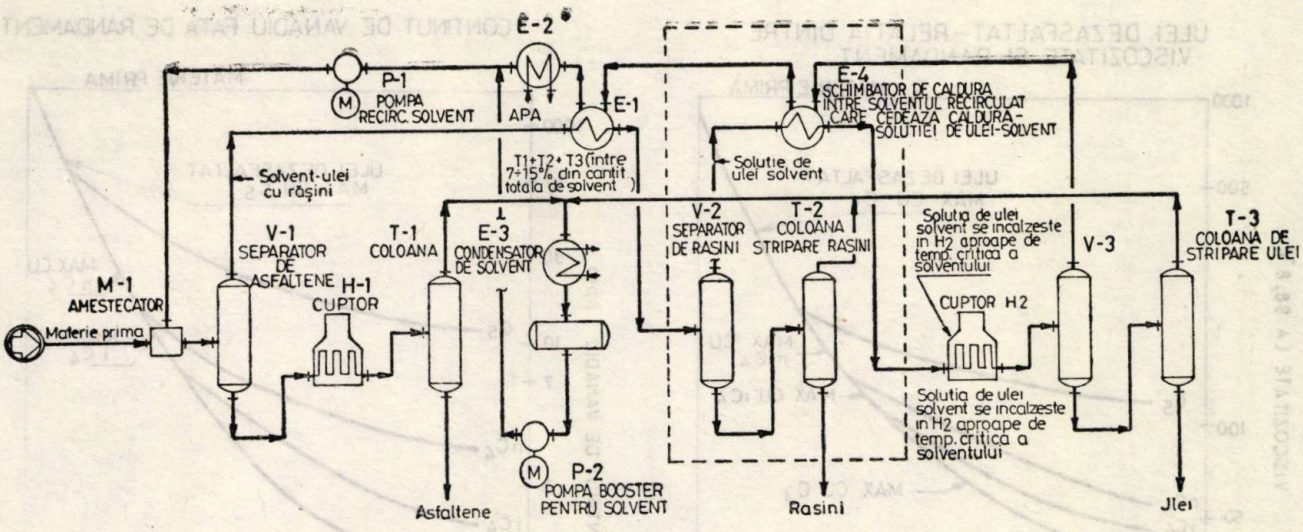



B. SCHEMA DE ADÎNCIRE A PRELUCRARII PRIN ÎNTRODUCEREA DEZASFALTARII REZIDUULUI DE VID.




* RANDAMENTE PENTRU PRELUCRAREA PĂCURILOR DIN TITEIURI NINIAN SI ARABIAN USOR

Fig. 5. Scheme de prelucrare indirectă a păcurii prin procese de separare [8].




• CAPACITATEA RACITORULUI E 2 – IN MAJORITATEA CAZURILOR ESTE NEGLIJABILA

Fig. 6. Schema de flux a procedeului de dezasfaltare prin procedeul Rose [11].

În figura 6 se prezintă schema de principiu a unei instalații de dezasfaltare cu hidrocarburi ușoare.

Instalațiile moderne de demetalizare folosesc, ca solvent amestecuri de hidrocarburi ușoare (propan pînă la hexan), care conferă procesului o flexibilitate maximă în operare [12]. În cazul în care se folosesc solvenți ușori cum sînt propanul, izobutanul și amestecul acestora, randamentele de ulei sînt inferioare față de cele care se obțin în cazul folosirii unor solvenți mai grei cum sînt *n*-butanul, *n*-pentanul sau amestecul acestora, dar de o calitate superioară. De regulă calitatea uleiului dezasfaltat se îmbunătățește în condițiile în care solventul folosit conduce la scăderea randamentului de ulei.

Reziduul de la dezasfaltare, bogat în asfaltene poate să ajungă la puncte de picurare de 200°C și se poate folosi, după caz, la fabricarea bitumurilor, în alimentarea instalațiilor de cocsare, reducere de viscozitate, sau drept combustibil în centralele termoelectrice sau la fabricile de ciment.

Dintre procesele de dezasfaltare, procedeul ROSE (Residuum Oil Supercritical Extraction — licență Kerr McGee Corp.) prezintă unele avantaje, comparativ cu procesele clasice în care recuperarea solvenților se realizează prin evaporare, ca urmare

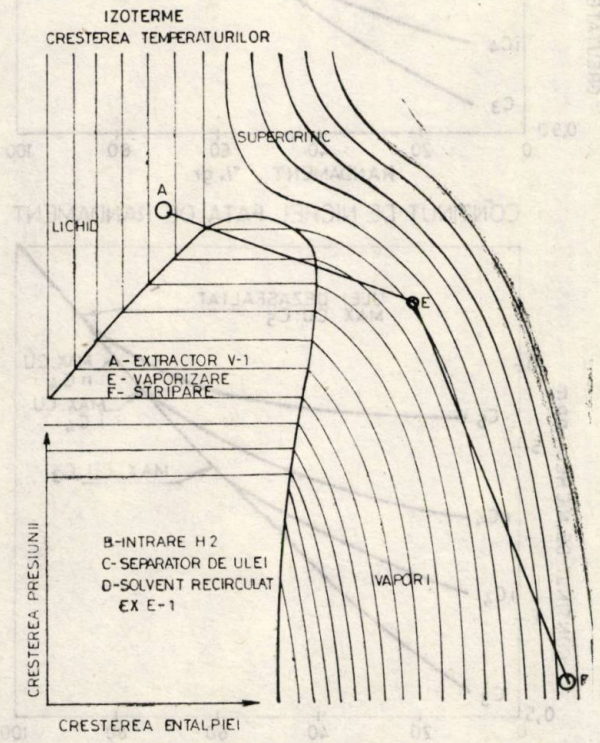



Fig. 7. Diagrama convențională pentru determinarea entalpiilor în cazul recuperării solventului cu procesele convenționale de vaporizare [11].

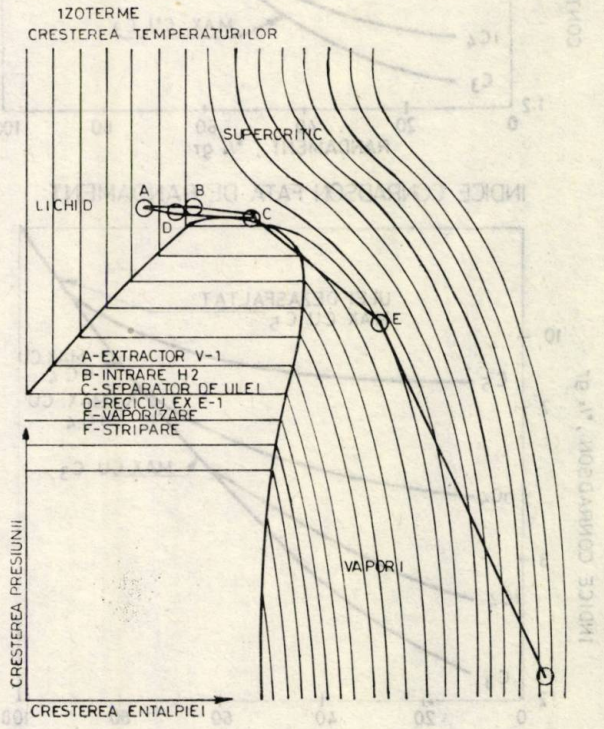



Fig. 8. Diagrama entalpiei pentru condiții supercritice de recuperare a solventului [11].

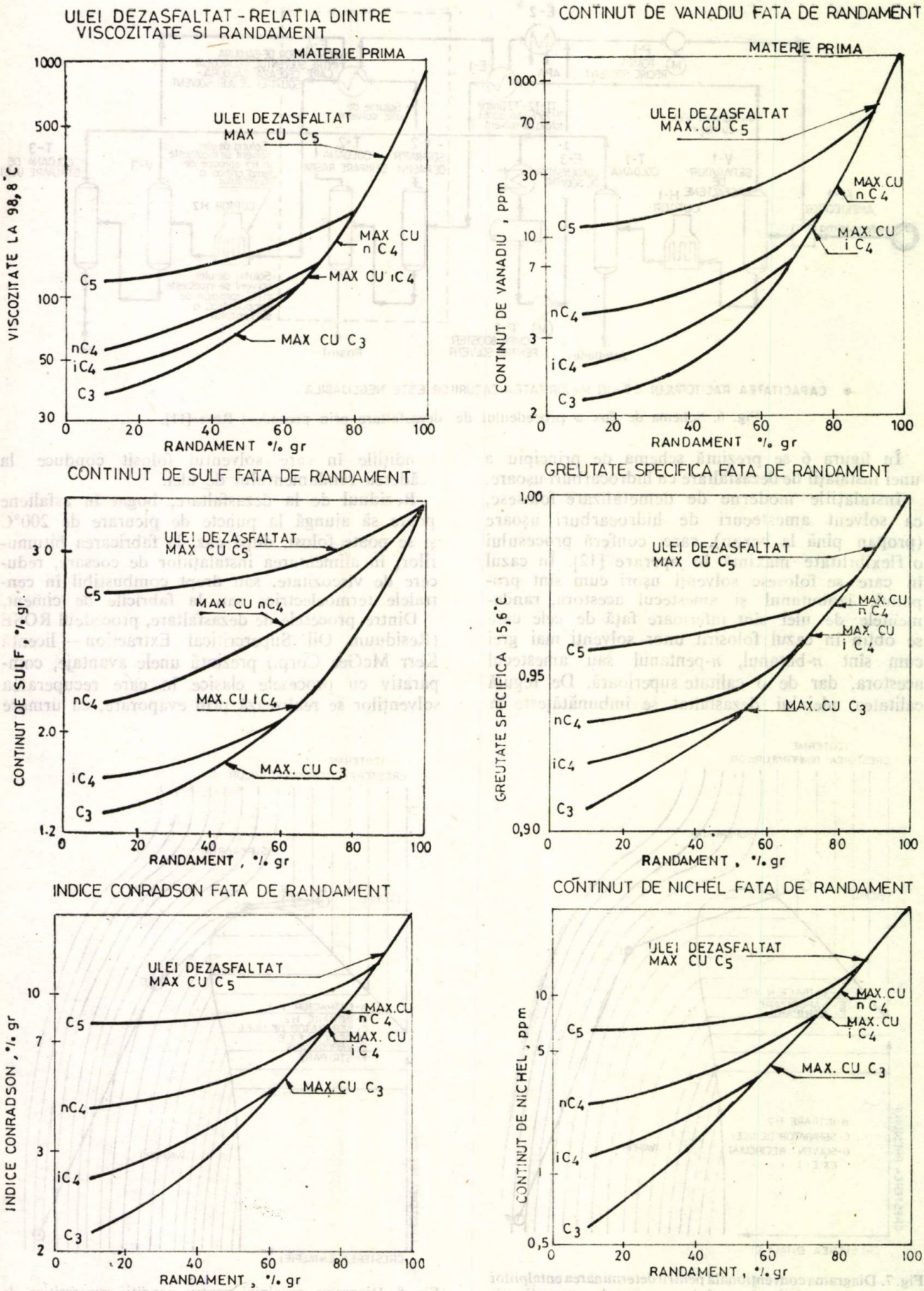



Fig. 9. Uleiuri dezasfaltate. Corelări între proprietățile uleiurilor și randamente [13]

a faptului că 85—90% din solventul folosit la extracție este recuperat în separatorul de ulei fără a mai necesita căldura latentă de vaporizare.

Din compararea diagramelor din figurile 7 și 8 rezultă reducerea consumului de căldură pentru recuperarea solventului în condiții supercritice de operare.

În figura 9 sînt prezentate corelările dintre proprietățile uleiurilor demetalizate obținute prin dezasfaltarea cu diferiți solvenți și randamentele de uleiuri.

Printre avantajele pe care le prezintă procesele de dezasfaltare cu recuperarea solventului în condiții supercritice sînt de menționat:

— valori de investiții mai scăzute comparativ cu alte procese de conversie;

— consumuri și costuri mai reduse pentru utilități comparativ cu alte procese de extracție;

— cheltuieli de întreținere reduse;

— flexibilitate ridicată;

— posibilități de realizare a unei game largi de uleiuri dezasfaltate cu randamente maxime de uleiuri;

— ușurință în adaptarea unor instalații convenționale de extracție existente pentru funcționarea în noile condiții de operare pentru dezasfaltarea reziduurilor petroliere.

## 5. Concluzii

Prelucrarea eficientă a țițeiurilor necesită o mai bună cunoaștere a calității materiilor prime pentru a se stabili căile optime de prelucrare. Selecționarea țițeiurilor și optimizarea schemelor de prelucrare trebuie să ocupe un loc prioritar în preocupările conducerilor rafinăriilor. Fiecare rafinărie reprezintă un caz particular de analiză și necesită studii tehnico-economice pentru stabilirea celor mai corespunzătoare căi de creștere a eficienței economice. Nu există soluții general valabile.

Adoptarea măsurilor de modernizare a instalațiilor existente reprezintă una dintre principalele căi prin care poate fi crescută ponderea produselor distilate cu valoare ridicată în detrimentul produselor negre.

Introducerea unor noi tehnologii moderne care să completeze profilul rafinăriilor existente, în primul rînd a celor în care ponderea produselor negre se menține la un nivel ridicat, trebuie să se ia în considerare la întocmirea studiilor tehnico-economice de fundamentare a noilor investiții.

**Bibliografie**


1. * * * Hydrocarbon Processing, aug. 1989, p. 21.
2. NAMIOTCHIN, S., ,,Himia Nefti", Izdatelstvo Academia Nauk SSSR, Moscova, 1955.
3. SUCIU, G. C. și TUNESCU, R. C., ,,Ingineria prelucrării hidrocarburilor", 1, Ed. Tehnică, București, 1983.
4. RĂDULESCU, G. A. ș.a., ,,Fabricarea produselor petroliere", Ed. Tehnică, București, 1970.
5. CORVIN, A. H., Porfirini nefti, Al V-lea Congres mondial al petrolului, IV, Gostoptehizdat, Moscova, 1961.
6. HOUGEN, O. A. și WATSON, K. M., ,,Chemical Process Principles", I, John Wiley Sons Inc., New York, 1947.
7. RĂDULESCU, G. A., ,,Proprietățile țițeiurilor românești", Ed. Academiei, București, 1974.
8. * * * VERMILLON, W. L. și GEARHART, J. A., Hydrocarbon Processing, sep. 1983 p. 89.
9. PENNING, R. T., VICKERS și SHAH, B. R., Hydrocarbon Processing, mai 1982, p. 145.
10. * * * Hydrocarbon Processing, International Edition sep. 9, 1988, p. 64.
11. NELSON, R. S. și ROODMAN, G. R., ROSE Supercritical Fluid Technology, presented at the 1985 Spring AICHE Meeting, Houston Texas.
12. MAYERS, A. R., ,,Handbook of Petroleum Refining Processes", Mc. Graw-Hill Book Co., New York, 1986.
13. SPRAGUE, S. B., How Solvent Selection Affects Extraction Performance, presented at the 1986 NPRA Annual Meeting, Los Angeles, California, 1986.



Intrat în redacție: 16.I.1990



„Azur" — Timișoara

Un bun partener, cu experiență și viitor!
Produce lacuri și vopsele într-o gamă largă de sortimente.
Pentru protecțiile anticorosive pe bază de grunduri, vopsele, emailuri de calitate superioară, consultați:

„Azur" — Timișoara

B-dul Constructorilor nr. 1 — Timișoara
Telefon: 961/82554; Telex 71202.

ION SEBE
GEORGETA DOMUŢ

# Azopigmenţi de condensare

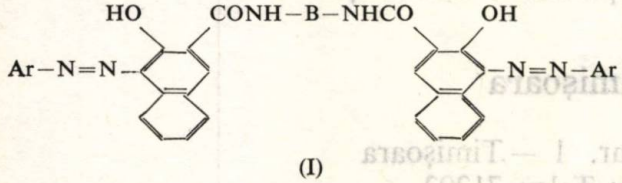
C.Z.: 667.622.3

*Se descrie obţinerea a şase pigmenţi disazoici prin condensarea pigmenţilor monoazoici, derivaţi din cuplarea sărurilor de diazoniu ale para-nitroanilinei, orto-nitroanilinei, 4-metil-2-nitroanilinei, 2-metoxi-4-nitroanilinei, 2-clor-4-nitroanilinei şi 4-clor-2-nitroanilinei la acidul 2-hidroxi-3-naftoic, cu 2-clor-5-metil-1,4-fenilendiamina. Condensarea are loc în clorbenzen în prezenţă de triclorură de fosfor în exces. Se obţin pigmenţi disazoici puri cu randamente de 79—83%. Pigmenţii obţinuţi au fost analizaţi prin spectroscopie în IR şi UV-VIZ.*

*The obtaining of six diazoic pigments by the condensation of monoazoic pigments, derived from the coupling of para-nitroaniline, ortho-nitroaniline, 4-methyl-2-nitroaniline, 2-methoxy-4-nitroaniline, 2-chloro-4-nitroaniline and 4-chloro-2-nitroaniline salts to the 2-hydroxy-3-naphthoic acid with the 2-chloro-5-methyl-1,4-phenylene-diamine is described. The condensation takes place in chlorobenzene in the presence of the phosphorus trichloride in excess. Pure diazoic pigments with 79—83% yealds are obtained. The obtained pigments have been studied by IR and UV-VIZ spectroscopy.*

*Описано получение шести дисазопигментов путём конденсации моноазопигментов, получаемых сочетанием солей диазония паранитроанилина, орто-нитроанилина, 4-метил-2-нитроанилина, 2-метокси-4-нитроанилина, 2-хлор-4-снитроанилина и 4-хлор-2-нитроаниалина 2-окси-3-нафтойной кислотой, с 2-хлор-5-метил-1,4-фенилендиамином Конденсация протекает в среде хлорбензола, в присутствии избытка трёххлористого фосфора. Получают чистые дисазопигменты с выходом (79—83%.) Полученные пигменты анализировались при помощи ИК и УФ-Виз спектроскопии.*

O categorie remarcabilă de pigmenţi azoici (I), cu excelente rezistenţe la lumină şi solvenţi, este constituită din compuşi cu resturi amidice în moleculă, obţinuţi prin condensarea cu diferite diamine a unor cloruri acide derivate de la coloranţi azoici cu grupe carboxil. Produsele fac parte din seria comercială denumită „Cromoftal" şi şi-au găsit largi utilizări în vopsirea materialelor plastice şi a emailurilor cu uscare la cald. Diazocomponenta poate fi cloranilină, dicloranilină, clortoluidină, clormetoxitoluidină, clordimetoxianilină etc., iar diamina ($H_2N—B—NH_2$) se foloseşte benzidină şi derivaţii ei, *p*-fenilendiamină etc.




(I)

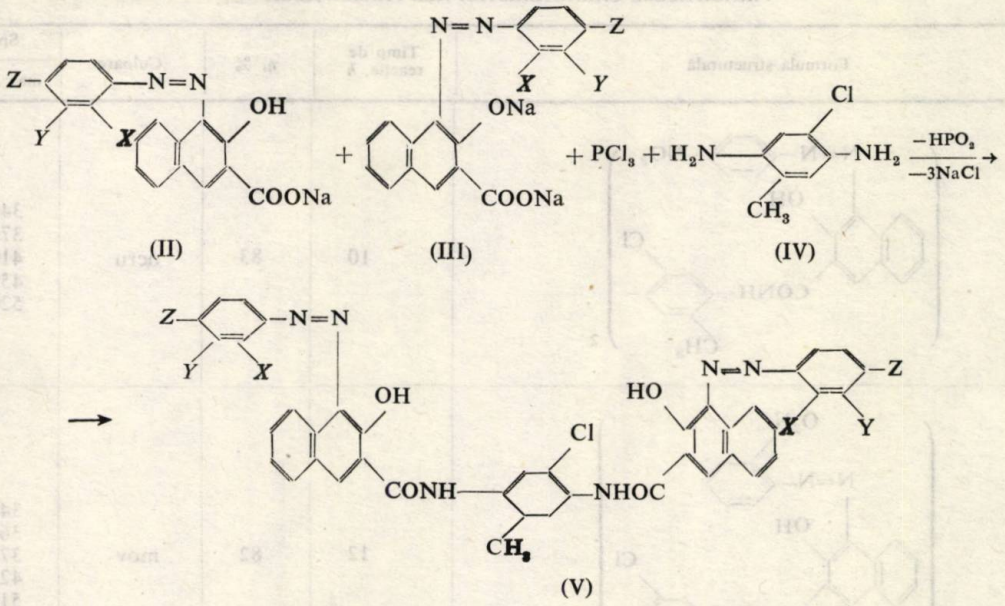
Dr. chim. ION SEBE şi ing. GEORGETA DOMUŢ, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.

Obţinerea acestor pigmenţi după metoda clasică, utilizînd drept cuplantă produsul rezultat în urma condensării clorurii acidului 2-hidroxi-3-naftoic (2 moli) cu diamină (1 mol), duce la un colorant diazoic cu urme de colorant monoazoic, care scade mult proprietăţile coloristice ale acestuia. Metoda condensării [1—5], care constă în obţinerea monoazoicului, separarea, uscarea şi condensarea (2 moli) acestuia cu diamina (1 mol), duce la obţinerea de pigmenţi puri.

În această lucrare se prezintă obţinerea de pigmenţi azoici prin condensarea 2-clor-5-metil-1,4-fenilendiaminei, în prezenţă de triclorură de fosfor, cu coloranţi monoazoici.

Drept coloranţi monoazoici au fost utilizate produsele: *p*-nitroanilină → acid 2-hidroxi-3-naftoic, *o*-nitroanilină → acid 2-hidroxi-3-naftoic, 2-nitro-4-metilanilină → acid 2-hidroxi-3-naftoic, 2-metoxi-4-nitroanilină → acid 2-hidroxi-3-naftoic, 2-Cl-4-nitroanilină → acid 2-hidroxi-3-naftoic, 4-Cl-2-nitroanilină → acid 2-hidroxi-3-naftoic.

Condensarea decurge conform reacţiei:



unde:

$(V_1)$ $X = Y = H$, $Z = NO_2$
$(V_2)$ $X = NO_2$, $Y = Z = H$
$(V_3)$ $X = NO_2$, $Y = H$, $Z = CH_3$
$(V_4)$ $X = CH_3O$, $Y = H$, $Z = NO_2$
$(V_5)$ $X = Cl$, $Y = H$, $Z = NO_2$
$(V_6)$ $X = NO_2$ $Y = H$, $Z = Cl$

**Partea experimentală**

1. *Sinteza coloranţilor (II)*

Diazotarea. Diazotarea arilaminelor se face cu soluţie de nitrit de sodiu 30%, în prezenţă de acid clorhidric, la 0—5°C. În final, soluţia se aduce la *p*H = 5—6 cu acetat de sodiu. Se distruge, apoi, excesul de acid azotos cu acid sulfamic.

Prepararea componentei de cuplare. Se dizolvă 0,1 mol acid BON (acid 2-hidroxi-3-naftoic) într-o soluţie formată din 5,5 g carbonat de sodiu în 400 ml apă, la 80°C. La soluţia obţinută, răcită la 0—5°, se adaugă 20 g hidroxid de sodiu soluţie 30%.

Cuplarea. Se adaugă, în picătură, soluţia sării de diazoniu (0,1 moli) în soluţia sării de sodiu a acidului BON, sub agitare şi, concomitent, soluţie de hidroxid de sodiu 30%, pentru menţinerea *p*H alcalin. Temperatura se menţine la 10°C. Se agită masa de reacţie pînă la consumarea sării de diazoniu, se încălzeşte la 60°C, sub agitare, şi se acidulează cu soluţie de acid clorhidric 30% pînă la *p*H = 2; se încălzeşte 0,5 h la fierbere, după care se filtrează, se spală precipitatul cu apă caldă pentru îndepărtarea aciditătii şi se usucă la 80°C. Randamentele sînt cuprinse între 95 şi 98%.

*Condensarea coloranţilor azoici cu 2-clor-3-metil-1,4-fenilendiamină*

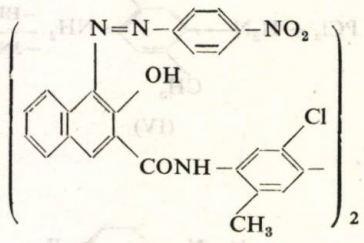
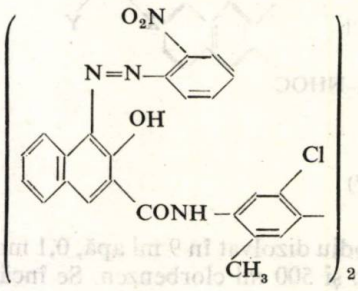
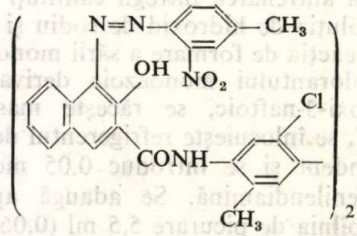
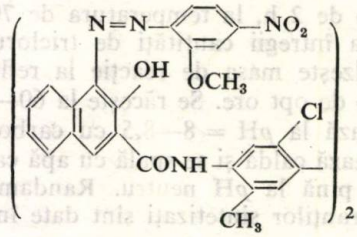
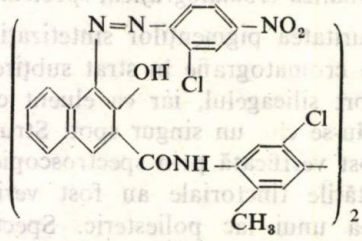
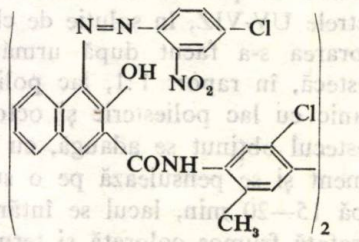
Într-un balon cu patru gîturi, prevăzut cu agitator, termometru, refrigerent descendent şi pîlnie de picurare, se introduc 6 g (0,15 moli) hidroxid de sodiu dizolvat în 9 ml apă, 0,1 mol colorant monoazoic şi 500 ml clorbenzen. Se încălzeşte, cu agitare, la 95°C, cînd se antrenează apa cu clorbenzen. După antrenarea întregii cantităţi de apă introdusă cu soluţia de hidroxid de sodiu şi celei care rezultă din reacţia de formare a sării monosodice şi disodice a colorantului monoazoic derivat al acidului 2-hidroxi-3-naftoic, se răceşte masa de reacţie la 70°C, se înlocuieşte refrigerentul descendent cu unul ascendent şi se introduc 0,05 mol 2-clor-5-metil-1,4-fenilendiamină. Se adaugă apoi, sub agitare, din pîlnia de picurare 5,5 ml (0,065 moli) triclorură de fosfor dizolvată în 10 ml clorbenzen anhidru, timp de 2 h, la temperatura de 70°C. După adăugarea întregii cantităţi de triclorură de fosfor, se încălzeşte masa de reacţie la reflux şi se menţine timp de opt ore. Se răceşte la 60—70°C şi se alcalinizează la *p*H = 8—8,5 cu carbonat de sodiu, se filtrează caldă şi se spală cu apă caldă de mai multe ori, pînă la *p*H neutru. Randamentele şi culorile coloranţilor sintetizaţi sînt date în tabelul 1.

2. *Analiza cromatografică, spectrală şi tinctorială*

Puritatea pigmenţilor sintetizaţi a fost verificată prin cromatografie în strat subţire, utilizîndu-se ca suport silicagelul, iar ca eluent cloroformul, obţinîndu-se cîte un singur spot. Structura pigmenţilor a fost verificată prin spectroscopie IR şi UV-VIZ; calităţile tinctoriale au fost verificate prin colorarea unui lac poliesteric. Spectrele IR au fost efectuate în pastilă de bromură de potasiu, iar spectrele UV-VIZ, în soluţie de cloroform-metanol. Colorarea s-a făcut după următoarea reţetă: se amestecă, în raport 1:1, lac poliesteric şi peroxid organic cu lac poliesteric şi octoat de cobalt. La amestecul obţinut se adaugă, cu omogenizare, 2% pigment şi se pensulează pe o suprafaţă metalică. După 15—20 min, lacul se întăreşte. Se obţine o suprafaţă frumos colorată şi termostabilă.

**Tabelul 1**

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE PIGMENȚILOR $V_{1-6}$

| Nr. | Formula structurală | Timp de reacție, *h* | $\eta$, % | Culoare | Spectre UV-VIZ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | max nm | log ε nm |
| $V_1$ |  | 10 | 83 | ocru | 345<br>374<br>410<br>457<br>520 | 4,09<br>4,03<br>4,02<br>3,89<br>3,84 |
| $V_2$ |  | 12 | 82 | mov | 345<br>364<br>377<br>422<br>510 | 4,05<br>3,04<br>3,03<br>3,95<br>3,78 |
| $V_3$ |  | 13 | 80 | mov închis | 337<br>370<br>410<br>460<br>530 | 4,08<br>3,94<br>3,89<br>3,81<br>3,85 |
| $V_4$ |  | 13 | 81 | maron închis | 335<br>352<br>364<br>377<br>380<br>401<br>417<br>533 | 4,12<br>4,11<br>4,10<br>4,08<br>4,06<br>4,04<br>4,03<br>5,89 |
| $V_5$ |  | 12 | 79 | maron | 336<br>375<br>420<br>520 | 4,12<br>3,96<br>3,87<br>3,88 |
| $V_6$ |  | 13 | 82 | maron deschis | 335<br>340<br>370<br>415<br>530 | 3,87<br>3,85<br>3,74<br>3,69<br>3,58 |

## Rezultate şi discuţii

În spectrele IR ale pigmenţilor ($V_{1-6}$) principalele grupe funcţionale din molecula acestora sînt puse în evidenţă prin benzi de absorbţie corespunzătoare cu datele din literatură [6]. Astfel, grupa amidică a fost identificată prin absorbţia intensă de la 1 635 $cm^{-1}$ (vibraţia C=O întindere) şi prin două benzi de intensitate medie la 3 450 şi 3 480 $cm^{-1}$ (vibraţie N—H întindere). În spectru nu se pun în evidenţă frecvenţe corespunzătoare grupei amino, ceea ce denotă că a avut loc condensarea la ambele grupe amino ale 2-clor-5-metil-1,4-fenilendiaminei.

Grupa metoxi a fost pusă în evidenţă prin maximul de la 1 168 $cm^{-1}$ (vibraţie C—O întindere), grupa metil, la 2 960 $cm^{-1}$ (vibraţie asimetrică) şi la 2 873 $cm^{-1}$ (vibraţie simetrică). Grupa nitro a fost identificată prin benzile de la 1 348 $cm^{-1}$ (vibraţia simetrică), iar clorul, prin banda de la 680 $cm^{-1}$.

În spectrele UV-VIZ ale tuturor compuşilor (tabelul 1) s-a observat o absorbţie largă în regiunea vizibilă, absorbţie care conţine mai multe maxime, umere sau inflexiuni. Forma şi intensitatea benzilor sînt influenţate de modificarea structurilor. Prin trecerea de la compusul nesubstituit în poziţia orto ($V_1$) a nucleului benzenic la compusul cu $OCH_3$ ($V_4$) şi clor ($V_5$) în această poziţie, se constată un uşor efect hipercrom asupra absorbţiei din vizibil. Pentru toţi pigmenţii este evidenţiată o bandă de absorbţie bine conturată în jur de 520 nm. S-a constatat că această bandă poate fi corelată cu structura compusului. Dacă se compară spectrele pigmenţilor ($V_4$) şi ($V_5$), în care în poziţia orto a nucleului *p*-nitrobenzenic apare un substituent donor de electroni, cu cel al compusului ($V_1$) fără substituent în poziţia orto, se constată că la compusul cu $OCH_3$ se evidenţiază un uşor efect batocrom al acestei benzi. La seria de compuşi ($V_3$) şi ($V_6$), cu grupa $NO_2$ în poziţia orto, faţă de grupa azo, şi în poziţia para, cu grupe donoare de electroni ($—CH_3$) cu efect $+I$ şi, respectiv, clor cu efect $+E$), se constată că, prin trecerea de la compusul nesubstituit în poziţia para ($V_2$) la cei cu substituenţi, apare un efect hipercrom. La banda bine individualizată din domeniul 500 nm apare un efect batocrom, dovedind că substituenţii donori aduc o contribuţie la extinderea conjugării sistemului cromofor.

O comparaţie între maximele de absorbţie ale compuşilor în care grupa $NO_2$ se află în poziţie *para* faţă de grupa azo ($V_1$, $V_4$ şi $V_5$) cu cei în care aceasta se află în poziţie *orto* ($V_2$, $V_3$, $V_6$) evidenţiază, la compusul avînd un singur substituent, că, atunci cînd acesta este în poziţia *para*, apare un efect hipercrom, iar banda din domeniul 500 nm prezintă un uşor efect batocrom. Această constatare se poate explica pe baza unui ortoefect care defavorizează conjugarea grupei $NO_2$ cu sistemul aromatic.

Este interesant faptul că la compuşii cu clor şi $NO_2$ ($V_5$ şi $V_6$) apare o deplasare batocromă (*o*-clor 520 nm → *p*-clor 570 nm) inversă comparativ cu compusul nesubstituit (*p*-$NO_2$ 520 nm → *o*-$NO_2$ 510 nm). În acest caz, existînd două grupe cu efecte electronice opuse (grupa $NO_2$ cu efect $—E$ şi clorul cu efect $+E$), ortoefectul favorizează exprimarea în mai mare măsură a caracterului respingător de electroni al clorului.

## Concluzii

Aplicînd metoda condensării pigmenţilor monozoici derivaţi ai acidului 2-hidroxi-3-naftoic, sub formă de sare monosodică şi disodică (amestec echimolecular), cu 2-clor-5-metil-1,5-fenilendiamină, în prezenţă de triclorură de fosfor şi drept solvent clorbenzenul, se pot obţine pigmenţi disazoici (tip Cromoftal) cu randamente bune. Pigmenţii obţinuţi pot fi folosiţi la vopsirea lacurilor poliesterice.

**Bibliografie**


1. SCHMIDT, M., Deut. Farben-Z., 9, 1955, p. 252.
2. * * * Brevet Franţa nr. 1054933, 1951.
3. * * * Brevet Franţa nr. 1089809, 1952.
4. * * * Brevet Franţa nr. 1206161, 1957.
5. GÄRTNER, H., J. Oil Colour Chemists' Association, 44, 1963, p. 13.
6. BALABAN, A. T., BANCIU, M. şi POGANY, I., „Aplicaţii ale metodelor fizice în chimia organică", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1983.



Intrat în redacţie: 12.III.1988

GHEORGHE MARCU
VERONICA MIRONOV
ALEXANDRU BOTAR

# Sinteza, analiza și determinarea bazicității totale a unor heteropolianioni complecși avînd criptatul anorganic $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ ca ligand

C.Z.: 541.57:546–386

*Pe baza studiilor anterioare privind reacțiile ce au loc între heteropolianionul criptat $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ și unii cationi ai metalelor tranziționale s-au sintetizat și izolat ca săruri o serie de heteropolianioni complecși cu un heteroatom secundar, $NaSb_9W_{21}Z_n$ ($Z = Mn^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Cr^{3+}$; n = 3,6) și un heteropolianion complex cu doi heteroatomi secundari, în proporție egală, $NaSb_9W_{21}Mn_3Cd_3$. S-au determinat bazicitățile totale ale heteropolianionilor complecși sintetizați, care s-au găsit în deplin acord cu rezultatele analizelor chimice întreprinse asupra heteropolicombinațiilor respective.*

*Starting from the former studies of the reactions taking place between the cryptate heteropolyanions $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ on one hand and certain transitional cations on the other, a series of salts have been synthesized and isolated, namely: complex heteropolyanions with a secondary heteroatom, $NaSb_9W_{21}Z_n$ ($Z = Mn^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Cr^{3+}$; $n = 3,6$) and a complex heteropolyanion with two secondary heteroatoms (in equal ratio), $NaSb_9W_{21}Mn_3Cd_3$. The total basicity of the synthesized complex heteropolyanions has been determined and has agreed with the results of the chemical analysis of the respective heteropolyanions.*

*На основе предыдущих исследований по реакциям гетерополианиона криптата: $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ с некоторыми катионами переходных металлов были синтезированы и изолированы в виде солей некоторые комплексные гетерополианионы с вторичным гетероатомом: $NaSb_9W_{21}Z_n$ ($Z = Mn^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Cr^{3+}$; $n = 3,6$) и один комплексный гетеро-полианион с двумя вторичными гетероатомами в равных соотношениях, $NaSb_9W_{21}Mn_3Cd_3$. Была определена общая основность синтезированных комплексных гетерополианионов, причем полученные результатали полностью соответствуют результатал химического анализа упомянутых гетерополисоединений.*

Pe baza informațiilor furnizate de literatură [1, 2] privind structura heteropolianionilor criptați $[M^{I}Sb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ și a rezultatelor cercetărilor anterioare [3] privind capacitatea unui astfel de heteropolianion criptat ($[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$) de a funcționa ca ligand în raport cu unii cationi tranziționali, s-a sintetizat o serie de heteropolianioni complecși $NaSb_9W_{21}O_{86}Z_n$, notați în cele ce urmează, pentru simplificare, $NaSb_9W_{21}Z_n$ ($Z = Mn^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Cr^{3+}$; $n = 3,6$). Se menționează că literatura semnalează, extrem de succint, doar posibilitatea teoretică de existență a unor specii $M^{I}Sb_9W_{21}Z_6$ și obținerea unui compus $M^{I}Sb_9W_{21}Fe_6$ insolubil.

Sinteza speciilor heteropolianionice $NaSb_9W_{21}Z_n$ a fost precedată de sinteza heteropolianionului ligand $NaSb_9W_{21}$; rețetele prezentate în literatură [4, 5] conducînd la randamente nesatisfăcătoare (~20%), s-a experimentat o nouă metodă de sinteză care s-a soldat cu obținerea heteropolianionului dorit ca sare de amoniu și sodiu $(NH_4)_{17}Na[NaSb_9W_{21}O_{86}]$, sub formă de cristale albe, foarte bine formate, cu un randament sensibil îmbunătățit (~60%).

Întrucît studiile preliminare [3] au indicat posibilitatea formării, în cursul reacțiilor dintre heteropolianionul $NaSb_9W_{21}$ și cationi tranziționali $Z^{2+}$, respectiv $Z^{3+}$, a două categorii de specii heteropolianionice complexe, respectiv $NaSb_9W_{21}Z_3$ și $NaSb_9W_{21}Z_6$ (speciile $Z_3$ putînd fi, eventual, doar intermediari în sinteza speciilor $Z_6$), s-au experimentat sinteza și izolarea, ca săruri de amoniu, a ambelor categorii de specii heteropolianionice complexe. Totodată, s-a sintetizat o specie cu doi hetero-atomi secundari, în proporție egală, $NaSb_9W_{21}Mn_3Cd_3$.

Speciile complexe sintetizate au fost supuse analizei chimice elementare, determinîndu-se, totodată, bazicitatea totală a heteropolianionilor complecși, sintetizați.

Prof. dr. chim. GHEORGHE MARCU, dr. chim. VERONICA MIRONOV, și dr. chim. ALEXANDRU BOTAR, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca

## 1. Sinteze

Heteropolianionii complecşi $NaSb_9W_{21}Z_n$ au fost sintetizaţi în soluţie apoasă, prin reacţia directă dintre sarea de amoniu şi sodiu a heteropolianionului ligand $NaSb_9W_{21}$ şi sărurile cationilor tranziţionali respectivi, în proporţiile corespunzătoare (1/3, respectiv 1/6). Sintezele au fost conduse la temperatură moderată (60—70°C), la valoarea 6,5 a *p*H-ului amestecurilor de reacţie.

Astfel, în vederea sintezei fiecăruia dintre heteropolianionii complecşi menţionaţi, o cantitate de 13,8 g sare de amoniu şi sodiu a heteropolianionului ligand ($(NH_4)_{17}Na[NaSb_9W_{21}O_{86}]\cdot 14H_2O$) a fost dizolvată la cald (60—70°C) într-un volum minim de apă distilată (aproximativ 110 ml); soluţiei astfel obţinute i s-au adăugat, sub agitare, în doze mici, cantităţi corespunzătoare din sărurile cationilor tranziţionali respectivi, dizolvate în volume minime de apă distilată (5—10 ml), respectiv: *a)* 1,5 g $Mn(CH_3COO)_2$; *b)* 3 g $Mn(CH_3COO)_2$; *c)* 1,9 g $Cd(NO_3)_2$; *d)* 3,8 g $Cd(NO_3)_2$; *e)* 1,6 g $CrCl_3$; *f)* 7,2 g $CrCl_3$; *g)* 1,5 g $Mn(CH_3COO)_2$ şi 1,9 g $Cd(NO_3)_2$. Amestecurile de reacţie au fost filtrate imediat la cald. Din soluţiile obţinute, heteropolianionii complecşi urmăriţi precipită la şedere, la temperatura camerei, ca săruri de amoniu şi sodiu, după cum urmează: *a)* $NaSb_9W_{21}Mn_3$ — cristale bine formate, de culoare galben-roşcată; *b)* $NaSb_9W_{21}Mn_6$ — cristale de culoare galben-aurie; *c)* $NaSb_9W_{21}Cd_6$ — cristale albe; *d)* $NaSb_9W_{21}Cd_6$ — cristale albe; *e)* $NaSb_9W_{21}Cr_3$ — cristale fine de culoare verde-deschis; *f)* $NaSb_9W_{21}Cr_6$ — precipitat fin de culoare verde; *g)* $NaSb_9W_{21}Mn_3Cd_3$ — cristale galben-aurii.

Compuşii obţinuţi au fost purificaţi prin recristalizare repetată din soluţia apoasă, la *p*H = 6,5.

## 2. Analize

Heteropolicombinaţiile sintetizate au fost supuse unui set de analize chimice şi fizico-chimice, conduse în soluţie sau, în unele cazuri, pe probe în stare solidă.

Pentru realizarea analizelor în soluţie, probele au fost supuse fierberii, în exces de hidroxid de sodiu 6 M, pînă la descompunere totală.

Conţinutul în fiecare element a fost determinat după cum urmează:

— wolframul a fost determinat gravimetric, ca $WO_3$, după precipitare cu cinconină şi calcinare, la 600°C;

— stibiul a fost determinat volumetric, prin titrare cu $I_2$, după complexarea completă a wolframului cu exces de acid fosforic;

— amoniul a fost determinat prin metoda Kjeldahl;

— cationii tranziţionali au fost determinaţi prin spectroscopie de absorbţie atomică, respectiv prin spectroscopie de emisie.

Apa totală a fost determinată prin analiza probelor în stare solidă, pe baza diferenţei dintre greutatea probei la temperatura camerei şi cea a reziduului obţinut prin calcinarea acesteia la 350°C.

Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelul 1.

**Tabelul 1**

REZULTATELE ANALIZEI ELEMENTARE A SĂRURILOR HETEROPOLIANIONILOR COMPLECŞI $NaSb_9W_{21}Z_n$

| Heteropolicombinaţia | $NH_4$ | Sb | W | Z | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | % | | | | |
| $NaSb_9W_{21}Mn_3$ | 2,74 | 15,69 | 55,90 | 2,20 | 4,20 |
| $NaSb_9W_{21}Mn_6$ | 1,37 | 15,89 | 53,11 | 4,36 | 5,20 |
| $NaSb_9W_{21}Cd_3$ | 2,88 | 15,82 | 54,61 | 4,20 | 4,62 |
| $NaSb_9W_{21}Cd_6$ | 1,57 | 14,78 | 52,10 | 8,78 | 5,46 |
| $NaSb_9W_{21}Cr_3$ | 2,20 | 15,86 | 54,68 | 2,41 | 4,20 |
| $NaSb_9W_{21}Cr_6$ | 2,52 | 14,32 | 52,84 | 4,31 | 5,42 |
| $NaSb_9W_{21}Mn_3Cd_3$ | 1,31 | 14,80 | 53,18 | Mn 4,37 / Cd 4,83 | 5,20 |

Formulele stabilite pentru combinaţiile complexe sintetizate pe baza rezultatelor analizei chimice elementare, corelate cu informaţiile din literatură privind structura heteropolianionilor $M^1Sb_9W_{21}$, masele moleculare calculate ale heteropolicombinaţiilor complexe respective, precum şi diferenţele dintre conţinutul (%) calculat şi cel determinat experimental pentru fiecare dintre elementele urmărite sînt prezentate în tabelul 2.

## 3. Determinarea bazicităţii totale

Studiile privind determinarea bazicităţii totale a heteropolianionilor sintetizaţi au urmărit verificarea formulelor stabilite pe baza analizelor întreprinse asupra heteropolicombinaţiilor respective şi au fost precedate de un studiu privind solubilitatea speciilor sintetizate, care a evidenţiat următoarele: heteropolicombinaţiile sintetizate sînt, în general, solubile în apă distilată doar la diluţii mari (de aproximativ $10^{-3}$ M); prin încălzirea la 60—70°C solvirea devine posibilă începînd cu concentraţii de aproximativ $10^{-2}$ M; speciile $Z_3$ sînt relativ mai solubile decît speciile $Z_6$; heteropolicombinaţia $NaSb_9W_{21}Cr_6$ este practic insolubilă în apă distilată, chiar la fierbere prelungită şi la diluţii mai mari de $10^{-6}$ M; în cazul heteropolicombinaţiei $NaSb_9W_{21}Cr_3$, deşi la fierbere prelungită are loc solvirea, soluţia obţinută are un caracter opalescent pronunţat; utilizarea de solvenţi organici sau de amestecuri apă-solvenţi organici nu aduce după sine îmbunătăţirea solubilităţii.

Metoda de investigare folosită pentru determinarea bazicităţii totale a heteropolianionilor complecşi sintetizaţi a fost cea a titrării conductometrice cu acetat de taliu(I). În cursul titrării, reacţiile chimice care survin au ca rezultat formarea sărurilor insolubile de Tl(I) ale heteropolianionilor complecşi, la echivalenţă reacţiile corespunzînd ecuaţiei generale:

$$mA^+ + [NaSb_9W_{21}Z_n]^{m-} + m\mathrm{Tl}^+ + m\mathrm{CH_3COO}^- \rightarrow$$

$$\rightarrow \mathrm{Tl}_m[NaSb_9W_{21}Z_n] + mA^+ + m\mathrm{CH_3COO}^-$$

$$(A^+ = NH_4^+,\ Na^+)$$

**Tabelul 2**

FORMULELE, MASELE MOLECULARE ŞI REZULTATELE ANALIZELOR CHIMICE (% TEORETIC — % EXPERIMENTAL) ÎN CAZUL COMBINAŢIILOR $NaSb_9W_{21}Z_n$ SINTETIZATE

| Combinaţia heteropolianionică | Formula | Masa moleculară | Conţinut (% teoretic — % experimental) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $NH_4$ | Sb | W | Z | $H_2O$ |
| $NaSb_9W_{21}Mn_3$ | $(NH_4)_{11}Na\,[NaSb_9W_{21}Mn_3O_{86}]\cdot 16H_2O$ | 7.027,50 | 0,08 | 0,10 | 0,97 | 0,14 | −0,10 |
| $NaSb_9W_{21}Mn_6$ | $(NH_4)_5Na\,[NaSb_9W_{21}Mn_6O_{86}]\cdot 20H_2O$ | 7.159,40 | −0,11 | −0,50 | 0,61 | 0,24 | −0,17 |
| $NaSb_9W_{21}Cd_3$ | $(NH_4)_{11}Na\,[NaSb_9W_{21}Mn_3O_{86}]\cdot 18H_2O$ | 7.184,05 | −0,12 | −0,57 | −0,87 | 0,51 | −0,10 |
| $NaSb_9W_{21}Cd_6$ | $(NH_4)_5Na\,[NaSb_9W_{21}Cd_6O_{86}]\cdot 22H_2O$ | 7.539,20 | −0,38 | −0,25 | −0,90 | 0,16 | −0,21 |
| $NaSb_9W_{21}Cr_3$ | $(NH_4)_8Na\,[NaSb_9W_{21}Cr_3O_{86}]\cdot 16H_2O$ | 6.966,81 | −0,13 | −0,16 | 0,73 | −0,17 | −0,06 |
| $NaSb_9W_{21}Cr_6$ | $(NH_4)_{11}Na\,[NaSb_9W_{21}Cr_6O_{92}]\cdot 22H_2O$ | 7.428,78 | 0,15 | 0,42 | −0,87 | −0,11 | −0,09 |
| $NaSb_9W_{21}Mn_3Cd_3$ | $(NH_4)_5Na\,[NaSb_9W_{21}Mn_3Cd_3O_{86}]\cdot 20H_2O$ | 7.330,33 | −0,08 | 0,15 | −0,52 | −0,12Mn<br>−0,25Cd | −0,29 |

**Tabelul 3**

VALORILE BAZICITĂŢILOR TOTALE ALE HETEROPOLIANIONILOR COMPLECŞI INVESTIGAŢI

| Specia heteropolianionică | Formula stabilită | Bazicitatea totală determinată |
|---|---|---|
| $NaSb_9W_{21}Mn_3$ | $(NH_4)_{11}Na[NaSb_9W_{21}Mn_3O_{86}]\cdot 16H_2O$ | 12 |
| $NaSb_9W_{21}Mn_6$ | $(NH_4)_5Na[NaSb_9W_{21}Mn_6O_{86}[\cdot 20H_2O$ | 6 |
| $NaSb_9W_{21}Cd_3$ | $(NH_4)_{11}Na[NaSb_9W_{21}Cd_3O_{86}\cdot 18H_2O$ | 12 |
| $NaSb_9W_{21}Cd_6$ | $(NH_4)_5Na[NaSb_9W_{21}Cd_6O_{86}]\cdot 22H_2O$ | 6 |
| $NaSb_9W_{21}Cr_3$ | $(NH_4)_8Na[NaSb_9W_{21}Cr_3O_{86}]\cdot 16H_2O$ | 9 |
| $NaSb_9W_{21}Mn_3Cd_3$ | $(NH_4)_5Na[NaSb_9W_{21}Mn_3Cd_3O_{86}]\cdot 20H_2O$ | 6 |

Practic, s-au realizat măsurători ale conductanţei (cu un conductometru Radelkis OK-102, utilizînd un electrod inelar din inox) în sisteme conţinînd 50 ml soluţie $10^{-4}$ M sare a heteropolianionului complex respectiv şi volume progresive de soluţii de acetat de taliu(I) $10^{-2}$ M cu titrul exact cunoscut, sub agitare continuă. În cursul titrării, conductanţa se modifică continuu, în funcţie de mobilităţile şi concentraţiile relative ale speciilor ionice prezente, punctul de echivalenţă marcînd diferenţe notabile în rata de variaţie a conductanţei. Reprezentarea grafică a dependenţei valorilor înregistrate ale conductanţei de numărul de echivalenţi $Tl^+$ introduşi în sistem dă informaţii exacte privind numărul de echivalenţi $Tl^+$ consumaţi la echivalenţă, respectiv privind bazicitatea totală a heteropolianionilor complecşi.

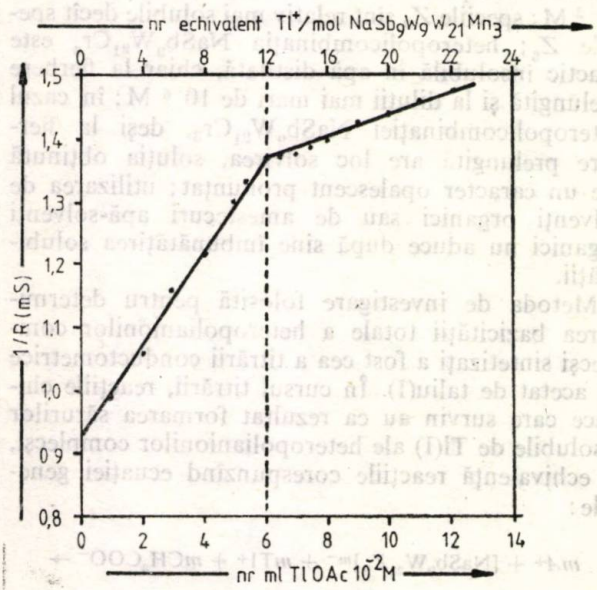



Fig. 1. Reprezentarea grafică a relaţiei $1/R = f$(nr. echivalenţi $Tl^+$/mol $NaSb_9W_{21}Mn_3$).

Curbele conductometrice obţinute prezintă alura ilustrată în figura 1, rezultatele obţinute fiind sintetizate în tabelul 3.

Din tabelul 3 se observă că rezultatele obţinute în studiul bazicităţii totale a heteropolianionilor complecşi sintetizaţi sînt în deplin acord cu cele furnizate de analiza chimică elementară, investigarea speciilor $NaSb_9W_{21}Cr_6$ nefiind posibilă pe această cale, datorită limitelor de solubilitate.


**Bibliografie**

1. FISCHER, J., RICHARD, L. şi WEISS, R., J. Amer. Chem. Soc., 98 nr. 10, 1976, p. 3 050.
2. POPE, M. T., „Heteropoly and Isopoly Oxometalates", Spring-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1983.
4. MARCU, G., MIRONOV, V. şi BOTAR, A., Rev. Chim. (Bucureşti), 41, nr. 5—6, 1990, p. 425
4. MICHELON, M., HERVÉ, G., LEYRE, M., J. Inorg. Nucl. Chem., 42, 1980, p. 1 583.
5. JASMIN, C., CHERMANN, J. C., HERVÉ, G., TÉZÉ, A., SOUCHAY, P., BOY-LOUSSANT, C., RAYBAUD, N., SINOUSSI, F. şi RAYNAUD, M., J. Nat. Cancer. Inst., 53 1976, p. 468.



Intrat în redacţie: 21.I.1989

LIVIU SĂCĂRESCU
TRANDAFIR RUGINĂ
NICOLAE LUCHIAN
DIANA GIURGIU
MIHAI MARCU
ANETA ANGHELUȚĂ
NELA RĂDULESCU
IOAN VĂCĂRESCU

# Separarea metilclorsilanilor prin rectificare

## II. Rectificarea componenților minoritari

C.Z.: 546.281:66.066

*Componenții minoritari ce se găsesc în amestecul brut de monomeri, rezultat la sinteza directă a metilclorsilanilor, sînt foarte valoroși prin posibilitățile ce le oferă privind introducerea de noi grupări în lanțul polisiloxanic, agenți de blocare sau de reticulare controlată și, din acest motiv, se impune separarea lor din amestecul brut. Deoarece concentrația acestor produse în amestecul inițial este sub 10%, se propune pentru rectificare o coloană cu funcționare discontinuă. Deoarece $SiCl_4$ și $Me_3SiCl$ formează un amestec azeotrop, pentru separare se folosește metoda extracției cu acetonitril, care impune condiții severe în ceea ce privește prezența umidității și duce la reticularea produselor prin hidroliză și, în cele din urmă, la colmatarea aparaturii.*

*The minority components which are to be found in the raw monomer mixture obtained by the direct synthesis of the methylchlorosilanes, are very valuable owing to the fact that they make possible the introduction of new groups in the polysiloxane chain, namely blocking and reticulation agents. That is why they have to be separated from the raw mixture. The concentration of these products in the primary mixture is under 10%. That is why a discontinuous rectification column is necessary. Because of the fact that the $SiCl_3$ and the $Me_3SiCl$ form an azeotrope mixture, the separation method is based on severe conditions as regards the humidity which may lead to the reticulation of the products by hydrolysis and finally to the blocking-up of the equipment.*

*Компоненты, находящиеся в небольших количествах в сырой смеси мономеров, образующейся при прямом синтезе метилхлорсиланов, являются очень ценными продуктами, т.к. предоставляют возможность вводить новые группы в полисилоксановую цепь, получать агенты блокировки и контролируемого сшивания и по этой причине выделение их из сырой смеси является необходимым. Поскольку концентрация этих веществ в первоначальном продукте ниже 10%, для ректификации предлагают колонну периодического действия. Т. к. $SiCl_4$ и $Me_3SiCl$ образуют азеотропную смесь, для разделения используют метод экстракции ацетонитрилом, который предусматривает строгое соблюдение ограничений относительно присутствия влаги которая приводит к сшиванию продуктов за счёт гидролиза и — в конечном счёте — к забиванию аппаратуры.*

În amestecul brut rezultat în sinteza directă a metilclorsilanilor, a cărui compoziție a fost prezentată anterior [1], se găsesc și cantități mici de compuși a căror temperatură de fierbere este mai mică de 58°C. Deși în amestecul inițial se găsesc în concentrații mici, acești compuși prezintă un interes deosebit, fiind folosiți ca agenți de blocare a lanțului macromolecular în tehnologia obținerii produselor siliconice tehnice și în practica de laborator ($Me_3SiCl$), centri reactivi pentru introducerea de noi substituenți ($Me_2HSiCl$, $MeHSiCl_2$) sau agenți de reticulare ($SiCl_4$ și $HSiCl_3$).

Ing. chim. LIVIU SĂCĂRESCU, chim. TRANDAFIR RUGINĂ, dr. chim. DIANA GIURGIU dr. ing. MIHAI MARCU și chim. NICOLAE LUCHIAN, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iași. Ing. ANETA ANGHELUȚĂ, ing. IOAN VĂCĂRESCU și ing. NELA RĂDULESCU, ICECHIM — București. Secția de Cercetare — Borzești.

Calculul coloanelor de rectificare a fost făcut urmărindu-se schema de rectificare prezentată [1].

### Fracționarea amestecului

Produsul de vîrf separat în coloana *9* [5] conține compușii silicoorganici cu punct de fierbere pînă la 57,6°C. În acest amestec se găsesc $HSiCl_3$, $Me_2HSiCl$, $MeHSiCl_2$, amestecul azeotrop $SiCl_4$—$Me_3SiCl$ (64,8% $SiCl_4$, 35,2% $Me_3SiCl$), precum și $Me_3SiCl$ în exces față de cantitatea necesară formării azeotropului. Deoarece procentul total al acestor componenți în amestecul inițial este mic ($< 10\%$) nu este avantajoasă separarea lor în coloane cu funcționare continuă. Din acest motiv și pe baza recomandărilor din literatură, se propune o coloană cu funcționare discontinuă, *14*·

La vîrful acestei coloane se obţin fracţiuni îmbogăţite în $MeSiCl_3$ sau $Me_2SiCl_2$, care se reîntorc pentru separare în coloana *10*, $MeHSiCl_2$ comercial (XV) amestecul azeotrop $SiCl_4$—$Me_3SiCl$ (XVI) şi $Me_3SiCl$ comercial (XVII). Produsul de blaz al acestei coloane conţine în principal $MeSiCl_3$ şi se reîntoarce pentru separare în coloana *10*. Numărul de talere teoretice ale acestei coloane 79 tt este cel maxim, corespunzător celei mai dificile operaţii de separare a excesului de $Me_3SiCl$ ($SiCl_4$) de azeotropul $SiCl_4$ (64,8%)—$Me_3SiCl$ (35,2%).

Condiţiile de lucru ale coloanei rezultate din calcul, considerînd funcţionarea continuă în regim optim, sînt date pentru fiecare etapă în tabelul 1. Pentru etapa de separare a excesului de $SiCl_4$ ($Me_3SiCl$) de azeotropul $SiCl_4$—$Me_3SiCl$, au fost folosite pentru calculul presiunilor de vapori ale azeotropului constantele Antoine prezentate în literatură [1]: $A = 4{,}1642$, $B = 1225{,}8$, $C = -33{,}45$.

**Tabelul 1**

PRELUCRAREA AMESTECULUI DE COMPONENŢI CU P.F.S.

| Poziţia coloanei în fig. 1 | Parametri | Valori calculate pentru: | | Valori publicate în literatura [2, 4] |
|---|---|---|---|---|
| | | comportare ideală | comportare reală | |
| 14 | *Tv*, (°C) | — | 60, 18 | 57—59 |
| Îndepărtare | *Ta*, (°C) | — | — | — |
| exces $SiCl_4$ | *Tb*, (°C) | — | 76 | 82—90 |
| ($Me_3SiCl$) | *R*1 | — | 86/1 | 50—60/1 |
| | *NTT* | — | 79 | — |
| | *NTR* | — | — | 80—100 [2] |
| | *Tv*, (°C) | — | 46, 73 | 53—55 |
| Separare | *Tb*, (°C) | — | 69, 40 | 75—79 |
| azeotrop | *R*1 | — | 6, 36/1 | 30/1 |
| $SiCl_4$ — | *NTT* | — | 39 | — |
| ($Me_3SiCl$) | NTR | — | — | 30—50 [2] |
| Separare | *Tv*, (°C), | — | 46, 73 | 32—41 |
| impurităţi | *Tb*, (°C) | — | 69, 4 | 55—60 |
| cu p.f.s. din | *R*1 | — | 7/1 | 100/1 |
| azeotrop | *NTT* | — | 39 | 60 |
| | *NTR* | — | — | — |
| | *Tv*, (°C) | — | 41, 12 | pînă la 31 |
| Separare | *Tb*, (°C) | — | 53, 77 | 60—62 |
| $HSiCl_3$ | *R*1 | — | 622/1 | 40—70/1 |
| | *NTT* | — | 57 | — |
| | *NTR* | — | — | 80—100 [2] |
| | *Tv*, (°C) | — | 42, 71 | 31—37 |
| Separare | *Tb*, (°C) | — | 54, 30 | 62—58 |
| binar | *R*1 | — | 8, 36/1 | 40—60/1 |
| $Me_2HSiCl$ | *NTT* | — | 38 | 25 [4] |
| $MeHSiCl_2$ | *NTR* | — | — | 80—100 [2] |

Deoarece în acest amestec este prezent $HSiCl_3$, care are proprietatea de a se autoaprinde în prezenţa oxigenului din aer, rezervorul de fracţiuni intermediare, *19* se leagă la linia de azot, iar înaintea fiecărei folosiri a coloanei, prin coloană se trece azot, pentru îndepărtarea produselor autoexplozive din sistem.

**Separarea amestecului azeotrop, $SiCl_4$—$Me_3SiCl$ în prezenţă de acetonitril**

În etapa de rectificare periodică din coloana *14* rezultă ca produs de vîrf şi amestecul azeotrop $SiCl_4$—$Me_3SiCl$, care poate fi separat numai în prezenţa unor agenţi azeotropici extractanţi, cum este acetonitrilul, care are proprietatea de a forma amestecuri azeotrope atît cu $Me_3SiCl$, cît şi cu $SiCl_4$. Proprietăţile acestor amestecuri sînt prezentate în tabelul 2 [2].

**Tabelul 2**

AMESTECURI BINARE AZEOTROPE ALE $Me_3SiCl$ ŞI $SiCl_4$ CU COMPUŞI ORGANICI [2]

| Component „a" | Component „b" | Tf component „b" °C | Conţinut component „b" în amestec, % (masa) | Tf a amestecului azeotrop °C |
|---|---|---|---|---|
| $Me_3SiCl$ | $SiCl_4$ | 57,6 | 64,8 | 54,7 |
| | Acrilonitril | 79,0 | 7,0 | 57,0 |
| | Acetonitril | 81,5 | 7,4 | 56,0 |
| $SiCl_4$ | $Me_3SiCl$ | 57,7 | 35,2 | 54,7 |
| | Acrilonitril | 79,0 | 11,0 | 51,2 |
| | Acetonitril | 81,5 | 9,4 | 49,1 |
| | Propionitril | 97,0 | 8,0 | 55,6 |

Se observă din acest tabel că punctele de fierbere ale amestecurilor azeotrope sînt 54,7, 56,51,2°C pentru sistemele $SiCl_4$—$Me_3SiCl$, $Me_3SiCl$-acetonitril şi, respectiv, $SiCl_4$—acetonitril. Un alt avantaj deosebit pe care îl prezintă acetonitrilul în comparaţie cu alţi agenţi extractanţi este acela că în domeniul 20—80 mol% el formează două straturi, al căror raport de masă este 9/1. Stratul superior conţine 70% acetonitril şi 30% $SiCl_4$, iar cel inferior 97% $SiCl_4$ şi 3% acetonitril, oferind posibilitatea separării tetraclorurii de siliciu din stratul inferior.

Folosirea acetonitrilului are totuşi un dezavantaj, deoarece urmele de apă sînt foarte greu de eliminat, iar prezenţa apei chiar şi în urme duce la apariţia produselor de hidroliză reticulate care colmatează în cele din urmă aparatura. De aceea, acetonitrilul trebuie să fie perfect uscat.

Deoarece prezenţa în azeotrop a impurităţilor cu punct de fierbere scăzut (p.f.s.) în cantităţi mai mari de 0,2% duce la înrăutăţirea stratificării, amestecul tehnic azeotrop (XVI), obţinut în coloana *14*, se supune unei rectificări suplimentare pe aceeaşi coloană pentru îndepărtarea urmelor de $HSiCl_3$, $Me_2HSiCl$, $MeHSiCl_2$ care se colectează la vîrful acestei coloane în rezervorul pentru fracţiuni intermediare *19*, iar amestecul azeotrop purificat de impurităţile cu p.f.s. se colectează în rezervorul *20*.

**Separarea $Me_3SiCl$ din azeotrop**

Produsul azeotrop (XVIII) purificat de impurităţi se amestecă cu acetonitrilul în vasul *22*. Cantitatea de acetonitril ce se adaugă este de 12%, faţă de cantitatea de $SiCl_4$ existentă în azeotrop. Cu amestecul obţinut în rezervorul *22* se alimentează

coloana *23*. La vîrful coloanei se obţine un amestec azeotrop $SiCl_4$—acetonitril care fierbe la temperatura de 49,1°C şi care se colectează în vasul florentin 25, iar în blaz se obţine ca produs comercial $Me_3SiCl$. Caracteristicile de lucru ale coloanei sînt cele prezentate în tabelul 3.

**Tabelul 3**

SEPARAREA $Me_3SiCl$ DIN AMESTECUL AZEOTROP ÎN PREZENŢA ACETONITRILULUI

| Poziţia coloanei în fig. 1 | Parametri | Valori calculate pentru | | Valori publicate în literatură [2, 4] |
|---|---|---|---|---|
| | | comportare ideală | comportare reală | |
| *23* | *Tv*, (°C) | — | 51,31 | 49—50 |
| | *Ta*, (°C) | — | 54, 56 | — |
| | *Tb*, (°C) | — | 59, 95 | 68—70 |
| | *R*1 | — | 1, 05/1 | 50—55/1 |
| | *NTT* | — | 55 | 50 |
| | *NTR* | — | — | — |

## Separarea $SiCl_4$ din amestecul cu acetonitril

Cu stratul inferior separat în vasul florentin *25* se alimentează coloana *24* pentru separarea $SiCl_4$ din amestecul său cu acetonitrilul. La vîrful coloanei se obţine $SiCl_4$, iar în blaz acetonitrilul, care se reintroduce în circuitul de producţie. Caracteristicile de lucru ale coloanei sînt date în tabelul *4*.

**Tabelul 4**

SEPARAREA $SiCl_4$ DIN AMESTECUL AZEOTROP CU ACETONITRILUL

| Poziţia coloanei în fig. 1 | Parametri | Valori calculate pentru: | | Valori publicate în literatură [1, 8] |
|---|---|---|---|---|
| | | comportare ideaă | comportare reală | |
| 24 | *Tv*, (°C) | — | 65, 72 | 49—50 |
| | *Ta*, (°C) | — | 70,11 | — |
| | *Tb*, (°C) | — | 89, 46 | 59—60 |
| | *R*1 | — | 1, 18/1 | 20—25/1 |
| | *NTT* | — | 21 | 50 |
| | *NTR* | — | — | — |

Pentru calculul necesarului de talere teoretice în prima etapă de distilare a amestecului azeotrop, separarea $Me_3SiCl$ de azeotropul $SiCl_4$—acetonitril, s-a considerat amestecul ternar ca un amestec pseudobinar în care componentul volatil este amestecul azeotrop $SiCl_4$—acetonitril, iar componentul greu este $Me_3SiCl$. Constantele Antoine ce descriu presiunea de vapori a componentului uşor (amestecul azeotrop) au fost calculate pe baza datelor din literatură [3] şi au valorile: $A = 12{,}224$, $B = 2067$, $C = -153$.

## Concluzii

Deoarece procentul de componenţi cu puncte de fierbere scăzute în amestecul iniţial este mic, pentru separarea componenţilor nu este avantajos să se folosească pentru rectificare coloane cu funcţionare continuă.

Valorile numărului de talere teoretice determinate prin calcul sînt apropiate de valorile publicate în literatură [2, 4].

Operaţia cea mai dificilă este cea de separare a amestecului azeotrop $SiCl_4$—$Me_3SiCl$ şi care se poate realiza numai în prezenţa unor agenţi extractanţi. Se alege ca variantă folosirea acetonitrilului. Pentru calculul necesarului de talere teoretice în această etapă se consideră amestecul $SiCl_4$—acetonitril ca fiind componentul volatil pentru care s-au calculat valorile constantelor Antoine.

**Bibliografie**


1. FILIPPOV, G. G., KORABLINA, T. P., SEVIREVA, L. I. şi SOCOLOV, N. M., Himiceskaia Promişlennosti, nr. 3, 1985, p. 14.
2. * * * „Razdelenie smesei kremniiorganiceskih soedinenii", Izdatelistvo Himia, Moscova, 1974.
3. KORABLINA, T. P., MOLOKANOV, IU. K. şi BARINOVA, M. V., Plast. Massî, nr. 11, 1966.
4. SALEH, N. HAJIEV, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., *9*, nr. 2, 1970.
5. RUGINĂ, T., SACARESCU, L., MARCU, M., GIURGIU, D., LUCHIAN, N., ANGHELUŢĂ, A., VĂCĂRESCU, I. şi RĂDULESCU, N. Rev. Chim. (Bucureşti), 41. nr. 3, 1990, p. 224.



**Intrat în redacţie: 9.VI.1988**


# brevete

## SUSPENSII DETERGENTE PENTRU SPĂLAT VESELĂ

**Brevet RO nr. 96 377**

Invenţia se referă la compoziţia unor suspensii detergenţe fluide, stabile, puţin spumante şi cu putere de spălare sporită, destinate spălării manuale sau automate a veselei.

Suspensiile au la bază materii prime indigene, de fabricaţie curentă sau produse refolosibile 6—10% amestec de agenţi tensioactivi (anionici: neionici, preferabil. 1:1); 0,5—3,0% agenţi de suspendare (carboximetilceluloză, polivinilpirolidonă, acizi poliacrilici, policarbonaţi); sursă mixtă de alcalinizare; amestec de agenţi de sechestrare a ionilor $Ca^{2+}$ şi $Mg^{2+}$ şi 15—40% produse insolubile ($CaCO_3$ precipitat, zeolit), suspendate în emulsia formată din agenţi de suprafaţă, agenţi de suspendare şi de condiţionare.

Compoziţia, conform invenţiei, prezintă următorul avantaj:

— folosirea în calitate de agenţi de suprafaţă a unui amestec de agenţi anionici şi neionici, iar în calitate de substanţe insolubile a unui amestec de zeolit NaA şi $CaCO_3$ precipitat şi prin utilizarea unor agenţi de suspendare adecvaţi se obţin suspensii detergente stabile şi cu o bună putere de spălare.


Cerere de brevet nr.: 126 092
Data înregistrării: 24.12.86
Data publicării: 7.01.89
Int.Cl.[4]: C 11 D 1/83
C 11 D 3/10



Solicitant: Institutul de Chimie, Bucureşti
Titular: Întreprinderea de Detergenţi „Dero", Ploieşti

STERIANA BRAHA
IULIANA POPOVICI
MIRCEA DUMITRACHE
MIHAI LAZĂR
DOINA LAZĂR
MARICEL TAȘCĂ
DUMITRU RĂILEANU

# Caracterizarea fizico-chimică a acetilsalicilatului de magneziu

C.Z.: 661.846.783

*Studiul a fost întreprins în vederea realizării unor comprimate cu acetilsalicilat de magneziu, care să corespundă în privința stabilității substanței, a eliberării din forma farmaceutică cît și a reducerii efectului iritativ asupra mucoasei gastrice. În acest sens, s-a sintetizat, prin două procedee, sarea de magneziu a acidului acetilsalicilic, nehigroscopică și solubilă în apă, care a fost caracterizată fizico-chimic prin difractometrie de raze X, spectroscopie în IR, derivatografie diferențială, microscopie electronică cu baleiaj cît și prin determinarea cantitativă a raportului magneziu-acetilsalicilat.*

*The authors studied the obtaining of some oblates with magnezium acetylsalicylate, to correspond from the point of view of the substance stability, of the freeing from the pharmaceutical form and of reducing of the irritative effect on the gastric mucous membrane. Thus, two processes were used to synthesize the magnezium salt of the acetylsalicylic acid, nonhygroscopic and soluble in water, which was physico-chemically characterised by diffractometry with X-rays, IR spectroscopy, differential derivatography, scanning electronic microscopy and by the quantitative evaluation of the magnezium-acetylsalicylate ratio.*

*Исследование было предпринято с целью осуществления таблеток ацетилсалицилата магния соответствующих условиям устойчивости веществ, освобождения его из фармацевтического препарата, а также и уменьшения эффекта раздражения слизистых желудка. Так, была синтезирована двумя методами негигроскопическая и водорастворимая соль магния ацетилсалициловой кислоты, которая была охарактеризована физико-химически при помощи дифрактометрии рентгеновских лучей, ИК спектроскопии, дифференциальной дериватографии, сканнинговой электронной микроскопии, а также при помощи количественного определения соотношения магний-ацетилсалицилат.*

Datorită proprietăților antipiretice, antiinflamatoare și analgezice, acidul acetilsalicilic se situează și în prezent printre medicamentele cu cel mai larg consum, dar toleranța digestivă rămîne problema majoră a utilizării sale.

La prelucrarea sub formă de comprimate apar probleme tehnologice și de stabilitate din cauza structurii aciculare a acidului acetilsalicilic, care nu se pretează la aplicarea metodei de comprimare directă. Pe de altă parte, granularea umedă nu este corespunzătoare, deoarece mediul apos conduce la hidroliza intensificată a acidului acetilsalicilic [1, 2].

Studiul prezent a fost întreprins în vederea realizării unor comprimate cu acetilsalicilat de magneziu care să corespundă în ceea ce privește stabilitatea substanței, eliberarea din forma farmaceutică, cît și a reducerii efectului iritativ asupra mucoasei gastrice. În acest sens, s-a sintetizat prin două procedee sarea de magneziu a acidului acetilsalicilic, nehigroscopică și solubilă în apă. La realizarea sării de magneziu a acidului acetilsalicilic s-au folosit datele din literatură [3, 4] privind doar sinteza în mediu hidroalcoolic, realizîndu-se separarea produsului printr-o metodă originală de cristalizare prin salefiere (AAS/Mg, I). Produsul a fost sintetizat și în mediu apos, fiind separat prin atomizare (AAS/Mg, II). Schematic, cele două procedee de lucru se prezintă conform schemei din figura 1.

Uscarea prin pulverizare a soluțiilor apoase (atomizare) duce la particule cu solubilitate crescută, proprietate favorabilă în cazul administrării orale [5].

Acetilsalicilatul de magneziu obținut prin cele două procedee a fost caracterizat fizico-chimic

Dr. farm. STERIANA BRAHA, dr. farm. IULIANA POPOVICI, chim. MIRCEA DUMITRACHE, dr. farm. MIHAI LAZĂR și farm. DOINA LAZĂR, Institutul de Medicină și Farmacie — Iași. Facultatea de Farmacie. Fiz. MARICEL TAȘCĂ, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Chimie Industrială, Fiz. DUMITRU RĂILEANU, Centrul de Cercetări pentru Fibre Chimice Săvinești. Filiala — Iași.

prin tehnici moderne de analiză ca: difractometrie de raze X, spectroscopie în IR, derivatografie diferențială, microscopie electronică cu baleiaj, cît și determinarea cantitativă a raportului magneziu-acetilsalicilat.

### Analiza spectrală în IR a acetilsalicilatului de magneziu

Spectrele IR s-au efectuat prin tehnica comprimării, în bromură de potasiu. Sînt puse în evidență o serie de maxime de absorbție la valori ale lungimii de undă cuprinse între 1 700 și 756 $cm^{-1}$. Analiza efectuată între 3 500 și 600 $cm^{-1}$ remarcă maximele de la 1 724 respectiv 1 738 $cm^{-1}$, caracteristice esterului (dovedind că gruparea acetil nu este hidrolizată atît la AAS/Mg, I, cît și la AAS/Mg, II), precum și maximele de la 1 610 $cm^{-1}$, respectiv 1 604 $cm^{-1}$, caracteristice anionului carboxilat, dovedind formarea sării de magneziu.

### Analiza prin difracție de raze X

Structura cristalografică a acidului acetilsalicilic și a sării de magneziu a acestuia, obținută prin cele două procedee descrise în figura 1, a fost stabilită prin difracția de raze X. S-a utilizat un difractometru de raze X tip HZG 4 A-2. Condițiile de lucru au fost următoarele: tensiunea de lucru $U = 40$ kW; intensitatea curentului $I = 30$ mÅ; viteza goniometrului $V_1 = 2°C/min$; unghiul de plecare $Q = 4°$; tubul cu anod de cupru.

În urma acestor analize, s-a confirmat structura cristalină a acidului acetilsalicilic (AAS) (fig. 2), fabricat la „Sinteza" Oradea (amplificare $3 \cdot 10^4$ rot/min/s).

Acetilsalicilatul de magneziu (AAS/Mg, I) este tot o substanță cristalină (fig. 3) (amplificare $3 \cdot 10^3$ rot/min/s), spre deosebire de acetilsalicilatul de magneziu (AAS/Mg, II) care este o substanță total amorfă (fig. 4) (amplificare $3 \cdot 10^3$ rot/min/s).

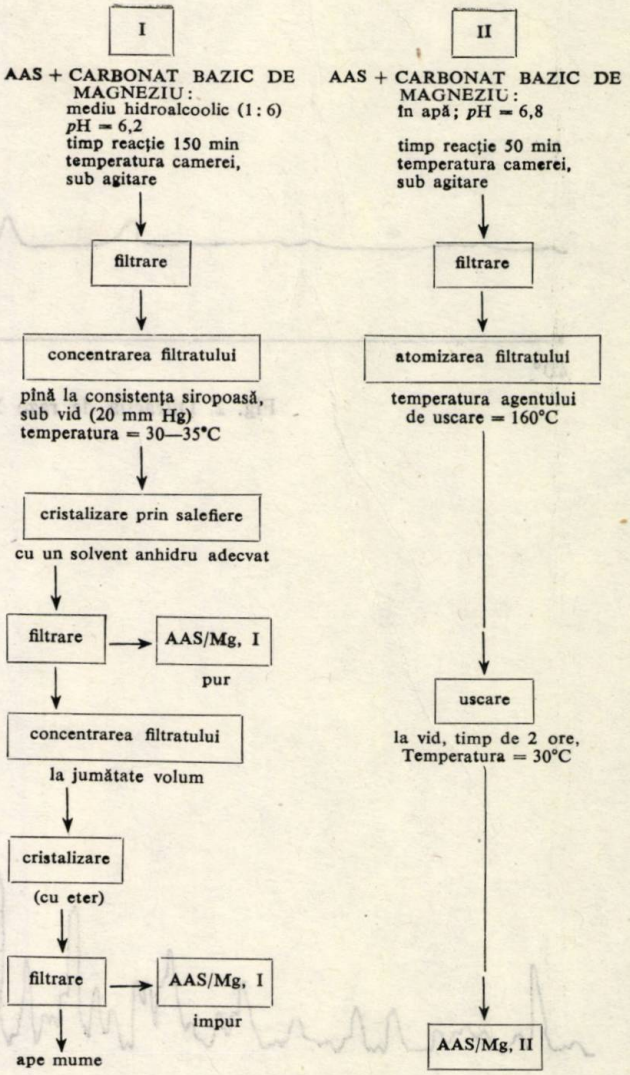



Fig. 1. Fluxul tehnologic de obținere a acetilsalicilatului de magneziu prin cristalizare (AAS/Mg, I) și prin atomizare (AAS/Mg, II).

### Stabilirea formei și dimensiunii particulelor

În vederea stabilirii formei și dimensiunii particulelor de acetilsalicilat de magneziu, s-a utilizat tehnica microscopiei electronice cu baleiaj. Microscopul electronic cu baleiaj utilizat a fost de tipul TESLA BS 300. Pentru analize, probele au fost în prealabil pregătite astfel:

— particulele au fost puse pe un suport metalic de aluminiu și fixate cu pastă coloidală pe bază de argint (în vederea eliminării fenomenului de încărcare electrostatică, care apare la impactul fasciculului de electroni cu proba de analizat);

— în continuare, particulele au fost acoperite cu un strat de argint, într-o instalație de metalizare, care funcționează pe principiul de evaporare a metalului în vid. Parametrii de lucru utilizați au fost: tensiunea de accelerare = 25 kV; unghiul de înclinare a probelor 60°C.

În urma acestor analize se constată următoarele:

— proba 1 (AAS/Mg, I) prezintă particule conglomerate tip bulgăre, cu diametrul într-un domeniu larg de valori (0,05—30 μm);

— proba 2 (AAS/Mg, II) are particule de formă nodulară, aproximativ sferice, cu diametrul în domeniul (1—10 μ). Aceste particule au tendință spre aglomerare.

— proba 3 (AAS), spre deosebire de acetilsalicilatul de magneziu I și II, acidul acetilsalicilic are particule mult mai mari, cu dimensiuni în domeniul (20—8 000 μ).

### Analiza termogravimetrică

Pentru a cunoaște stabilitatea termică a acetilsalicilatului de magneziu (I) și (II), comparativ cu acidul acetilsalicilic, s-a efectuat analiza lor termogravimetrică. S-a lucrat cu un derivatograf de proveniență J. Paulik, F. Paulik, L. Erdely M.O.M. Budapesta, care permite înregistrarea simultană a curbei corespunzătoare pierderii în greutate (TG), derivata sa (DTG), curba termodiferențială (ATD) și creșterea liniară a temperaturii ($T$). Determinările s-au efectuat cu următorii parametrii: proba luată în lucru a fost de 100 mg, înregistrarea făcîndu-se în intervalul de temperatură 0—350°C, cu o viteză

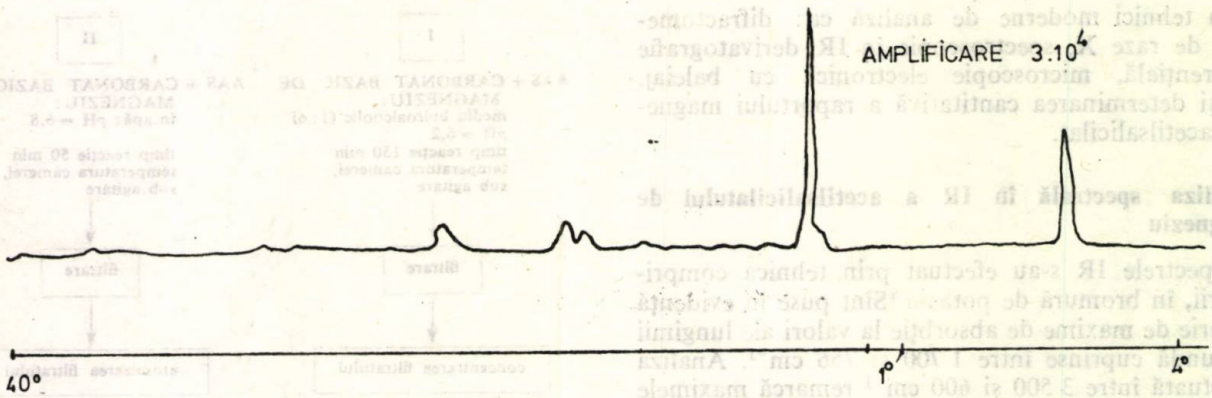



Fig. 2. Difracția de raze X la acidul acetilsalicilic (AAS).

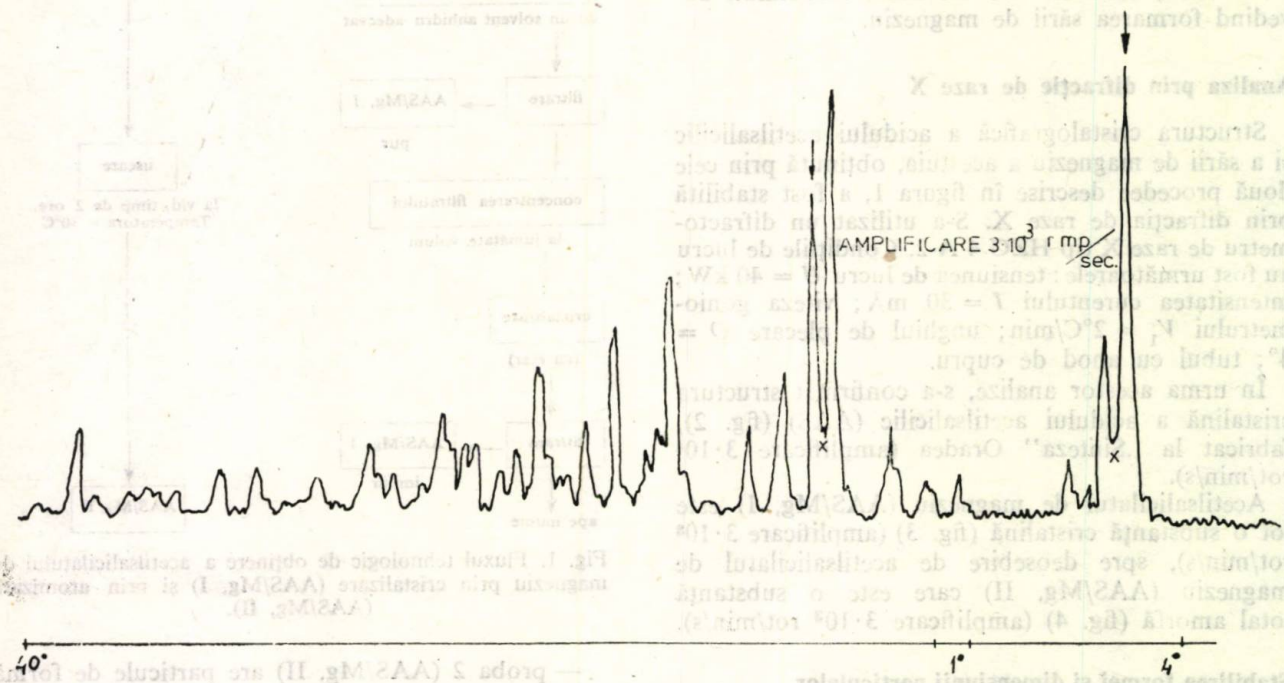



Fig. 3. Difracția de raze X la acetilsalicilatul de magneziu (AAS/Mg, I).

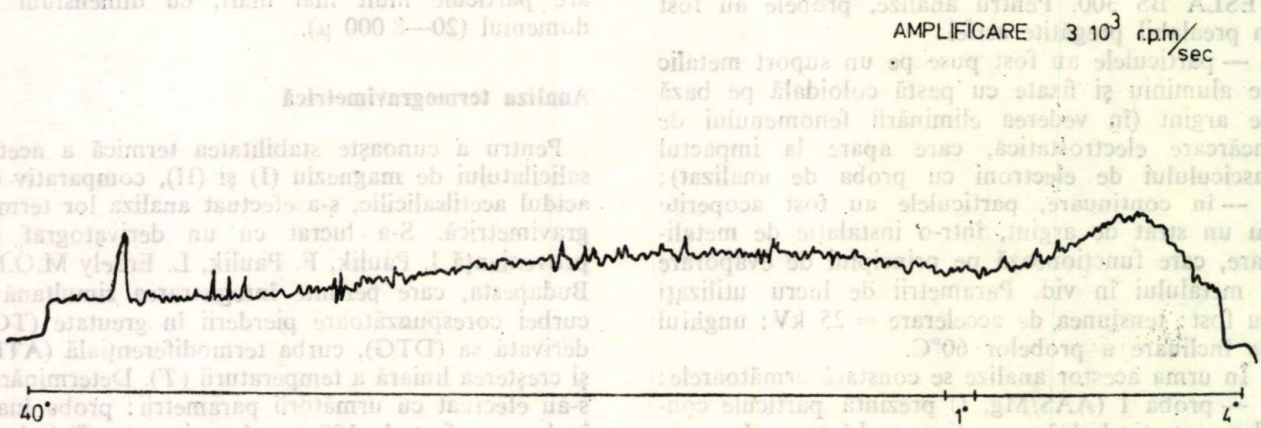



Fig. 4. Difracția de raze X la acetilsalicilatul de magneziu (AAS/Mg, II).

Tabelul 1

DIAGRAMA DESCOMPUNERII TERMICE A ACIDULUI ACETILSALICILIC ŞI A ACETILSALICILATULUI DE MAGNEZIU

| Substanţă analizată | Stabilitatea termică, °C | % pierderi în greutate, la | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 100°C | 150°C | 200°C | 250°C | 300°C | 350°C |
| AAS | 150 | — | — | 23 | 42,5 | 52,5 | 64 |
| AAS/Mg, I | 90 | 1 | 17 | 29 | 40 | 65 | 72 |
| AAS/Mg, II | 60 | 5 | 9 | 15 | 30 | 50 | 60 |

de 19°C/min; creuzet de platină; ATD 1/15; DTG 1/15. Termogramele au fost schematizate sub forma tabelului 1.

Din analiza termogramei acidului acetilsalicilic se constată că uscarea în vederea analizei termogravimetrice se poate efectua pînă la 150°C, de la această temperatură au loc procese de descompunere, cu pierderea apei din moleculă. La 200°C pierde 23 % gr, procesul de termoliză continuînd cu ridicarea temperaturii, încît la 350°C pierde 64 % din greutate.

Termograma acetilsalicilatului de magneziu (AAS/Mg, I) arată că uscarea în vederea analizei termogravimetrice se poate efectua pînă la 90°C; de la această temperatură au loc procese de descompunere. La 100°C pierde 1 % gr, la 250°C, 40 %, iar la 350°C, 72 % din greutate.

Termograma acetilsalicilatului de magneziu (AAS/Mg, II) indică pentru acest produs cea mai mică stabilitate termică. Astfel, uscarea în vederea analizei termogravimetrice se poate face numai pînă la 60°C, la 100°C pierzînd 5 % gr. la 250°C, 30 % şi la 350°C, 60 % din greutate.

## Determinarea cantitativă a acetilsalicilatului de magneziu

Aprecierea cantitativă a acetilsalicilatului de magneziu a fost efectuată în paralel cu dozarea acidului acetilsalicilic, care a servit pentru sinteză. Determinările cantitative s-au efectuat prin metodele indicate în [6], după ce, în prealabil, s-au determinat pierderile prin uscare. Rezultatele determinărilor sînt prezentate în tabelul 2.

Se constată că acetilsalicilatul de magneziu (AAS/Mg, I) conţine $Mg^{2+}$ g % = 6,6272, iar acetilsalicilatul de magneziu (AAS/Mg, II) 6,3910 g % $Mg^{2+}$. Acidul acetilsalicilic utilizat în sinteză nu a corespuns în ceea ce priveşte gradul de umiditate (pierderile prin uscare fiind de 4,179 %, faţă de limita admisă de Farmacopeea română, ed. a-IX-a, de cel mult 0,5 %), ceea ce impune o recristalizare anterioară sintezei sării de magneziu, dintr-un solvent anhidru, urmată de uscare în etuvă, sub vid.

Din datele obţinute se poate afirma că în sarea de magneziu a acidului acetilsalicilic, obţinută prin cele două procedee, predomină acetilsalicilatul de magneziu, raportul determinat dintre acidul acetilsalicilic şi magneziu fiind edificator.

## Concluzii

Studiul prezent a fost întreprins în vederea realizării unor comprimate cu acetilsalicilat de magneziu, substanţă sintetizată prin două procedee originale. Acetilsalicilatul de magneziu a fost caracterizat fizico-chimic. Analiza spectrală în IR confirmă structura chimică a acetilsalicilatului de magneziu; structura cristalografică stabilită prin difracţie de raze X indică două forme polimorfe, una cristalină şi una amorfă, particulele avînd forme şi mărimi diferite pentru acetilsalicilatul de magneziu sintetizat prin cele două procedee. De asemenea, cele două forme polimorfe prezintă stabilitate termică diferită. Determinările cantitative evidenţiază că ambele procedee duc la produşi cu un conţinut corespunzător în acetilsalicilat de magneziu, precum şi raportul dintre acidul acetilsalicilic şi magneziu.


**Bibliografie**

1. NAGY, G., KERESZTES, A., PINTYE-HODI, K., SELMECZI, B. şi KEDVESSY, G., Pharmazie 33, nr. 11, 1978, p. 747.
2. PINTYE-HODI, K., NAGY, G., KERESZTES, A., SELMECZI, B. şi KEDVESSY, G., Pharmazie, 35, nr. 3, 1980, p. 168.
3. LEBEAU, P. şi JANNOT, M. M., Traité de Pharmacie Chimique, II. ed. Masson, Paris, 1955.
4. * * * Brevet francez- 4 6930, 1970; C.A. 74, 1971, nr. 12, 57320 n.
5. * * * Chem. Ind. 104, nr. 12, 1981, p. 794.
6. * * * Farmacopeea română, ed. a-IX-a, Ed. Medicală, Bucureşti 1976.



Intrat în redacţie: 10.IV.1989


Tabelul 2

DETERMINAREA CANTITATIVĂ A ACIDULUI ACETILSALICILIC ŞI A ACETILSALICILATULUI DE MAGNEZIU

| Nr. crt. | Substanţa analizată | Pierderi prin uscare, % | | AAS, % | | $Mg^{2+}$, % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | prevăzute de F.R. IX | determinate | prevăzut F.R. IX sau calculat | determinat | calculat | determinat |
| 1 | AAS | 0,5 | 4,179 | 99,5—100,5 | 89,83 | — | — |
| 2 | AAS/Mg, I | — | 14,13 | 93,7212 | 92,9987 | 6,3536 | 6,6272 |
| 3 | AAS/Mg, II | — | 2,17 | 93,7212 | 93,5789 | 6,3536 | 6,3910 |

DUMITRU TIȚA
ILIE JULEAN

# Tiocianatul bazic de plumb $Pb(SCN)_2 \cdot 3Pb(OH)_2$

## II. Cinetica reacției de deshidratare în condiții izoterme

C.Z.:661.817.37

*Studiul descompunerii termice a tiocianatului bazic de plumb: $Pb(SCN)_2 \cdot 3Pb(OH)_2$, în condiții izoterme, comparativ cu cel în condiții neizoterme* [3], *a permis delimitarea exactă a etapelor de descompunere. Pentru prima etapă de descompunere, corespunzătoare reacției de deshidratare parțială, s-au calculat valorile parametrilor cinetici:* n, $E_a$, k *și* Z. *Pentru studiul cinetic s-au folosit metodele: integrală, diferențială, Criado și Escuer.*

*The study of the thermal decomposition of the lead basic thiocyanate $Pb(SCN)_2 \cdot 3Pb(OH)_2$ under isothermal conditions as compared with the one under nonisothermal decomposition* [3], *allowed the exact delimitation of the decomposition steps. For the first decomposition step corresponding to the reaction of partial dehydration, the values of the kinetic parameters were calculated: n, $E_a$, k and Z. The integral, differential, Criado and Escuer methods were used to the kinetic study.*

*Изучение термического разложения основного тиоцианата свинца: $Pb(SCN)_2 \cdot 3Pb(OH)_2$ в изотермических условиях по сравнению с разложением в неизотермических условиях (3) позволило определить точные границы этапов разложения. Для первого этапа разложения который соответствует реакции частичной дегитратации рассчитаны значения кинетических параметров n, Ea, к и Z. Для кинетических исследований были использованы методы: интегральный, дифференциальный, Криадо и Эскюр.*

Într-o lucrare anterioară [1] au fost prezentate condițiile în care are loc formarea tiocianatului bazic de plumb $Pb(SCN)_2 \cdot 3Pb(OH)_2$, alături de $Pb(SCN)_2 \cdot Pb(OH)_2$, pentru care a fost efectuat și un studiu termic [2].

În scopul completării informațiilor cu privire la compusul $Pb(SCN)_2 \cdot 3Pb(OH)_2$, în această lucrare sînt prezentate rezultatele privind comportarea termică în regim izoterm, comparativ cu cea în regim neizoterm, tratată în altă lucrare [3].

De asemenea, lucrarea abordează și calculul parametrilor cinetici pentru reacția de deshidratare.

### Partea experimentală

Probele de tiocianat bazic de plumb supuse descompunerii termice fac parte din seturile de experimente descrise anterior [1].

Investigațiile termice au fost efectuate cu ajutorul unei termobalanțe „Ugine-Eyraud", pentru domeniul de temperatură 20—380°C, la o viteză de încălzire de 3,3°C/min.

### Rezultate și discuții

a. *Studiul izoterm*

Descompunerea tiocianatului bazic de plumb $Pb(SCN)_2 \cdot 3Pb(OH)_2$ are loc în mai multe etape, unele dintre acestea neputînd fi delimitate cu exactitate în cadrul studiului neizoterm. În același timp, pentru unele etape, nu este posibilă obținerea unor paliere corespunzătoare prelucrării cinetice.

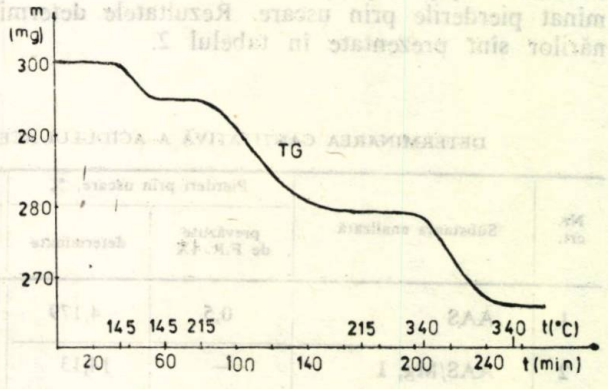



Fig. 1. Termograma corespunzătoare descompunerii $Pb(SCN)_2 \cdot 3Pb(OH)_2$.

Chim. DUMITRU TIȚA și conf. dr.ing. ILIE JULEAN, Institutul Politehnic — Timișoara. Facultatea de Chimie Industrială

Pentru rezolvarea acestor probleme s-a apelat la studiul izoterm, în cadrul căruia folosirea unei viteze de încălzire neliniare a permis delimitarea exactă a etapelor de descompunere, în special pentru etapele a III-a şi a IV-a, care se succed foarte repede. Una dintre termogramele obţinute este prezentată în figura 1.

Ţinînd cont de faptul că în cadrul studiului neizoterm [3] au fost comentate procesele corespunzătoare fiecărei etape de descompunere, această lucrare se limitează la scrierea ecuaţiilor chimice, corespunzătoare reacţiilor chimice ce au loc în fiecare etapă:

$$3Pb(OH)_2 \cdot Pb(SCN)_2 \longrightarrow PbO \cdot 2Pb(OH)_2 \cdot Pb(SCN)_2 + H_2O \quad (I)$$

$$2[PbO \cdot 2Pb(OH)_2 \cdot Pb(SCN)_2] \longrightarrow 4Pb(OH)_2 \cdot (3 + x)PbS \cdot (1 - x)Pb(SCN)_2 + 2(1 + x)CO_2 + (1 + x)N_2(+SO_2) \quad (II)$$

$$4Pb(OH)_2 \cdot (3 + x)PbS \cdot (1 - x)Pb(SCN)_2 \longrightarrow 4PbO \cdot (3 + x)PbS \cdot (1 - x)Pb(SCN)_2 + 4H_2O \quad (III)$$

$$4PbO \cdot (3 + x)PbS \cdot (1 - x)Pb(SCN)_2 \longrightarrow 2(2PbO \cdot 2PbS) + 2(1 - x)CO_2 + (1 - x)N_2 + (1 - x)SO_2 \quad (IV)$$

$$2PbO \cdot 2PbS \rightarrow 2PbO \cdot PbS \cdot PbSO_4 \quad (V)$$

b. *Cinetica izotermă*

Dintre cele patru etape de descompunere întîlnite în intervalul de temperatură cuprinsă între 20 şi 350°C, în această lucrare au fost determinaţi parametrii cinetici pentru etapa de deshidratare (prima), etapă pentru care au fost determinaţi parametrii cinetici şi în regim neizoterm [3].

Domeniul de temperatură studiat a fost de 155—165°C. Expresia generală a ecuaţiei vitezei de reacţie este:

$$d\alpha/dt = k \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

unde:

$\alpha$ este gradul de transformare (conversia) a reactantului în produşi de reacţie;
$t$ — timpul de reacţie;
$k$ — constanta de viteză;
$f(\alpha)$ — ecuaţia cinetică după care decurge reacţia.

Alegerea ecuaţiei cinetice care să descrie mecanismul de reacţie se face în urma verificării mai multor ecuaţii cinetice posibile (forma integrată a acestora) [4—11], ţinîndu-se seama de faptul că în condiţii izoterme, unde constanta de viteză este independentă de timpul de reacţie, reprezentarea grafică a lui $g(\alpha)$ în funcţie de timp va da o dreaptă pentru forma corectă a lui $g(\alpha)$.

Pentru a nu fi necesare prea multe reprezentări grafice, a fost calculat coeficientul de corelare liniară ($r$) pentru aceste ecuaţii cinetice posibile, urmînd să fie verificate ecuaţiile prin reprezentare grafică în ordinea descreşterii valorilor lui $r$, prezentate în tabelul 1; pentru calcul au fost folosite valorile experimentale din figura 2.

**Tabelul 1**

CALCULUL COEFICIENTULUI DE CORELARE LINIARĂ

| Ecuaţia cinetică | Valoarea lui $r$ | | |
|---|---|---|---|
| | 428 K | 431 K | 438 K |
| $[-\ln(1-\alpha)]^{1/1}$ | 0,9994 | 0,9994 | 0,9987 |
| $[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$ | 0,9884 | 0,9848 | 0,9913 |
| $[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$ | 0,9776 | 0,9733 | 0,9849 |
| $1-(1-\alpha)^{1/2}$ | 0,9968 | 0,9905 | 0,9924 |
| $1-(1-\alpha)^{1/3}$ | 0,9986 | 0,9948 | 0,9957 |
| $\alpha + (1-\alpha)\cdot\ln(1-\alpha)$ | 0,9930 | 0,9973 | 0,9962 |
| $1 - 2\alpha/3 - (1-\alpha)^{2/3}$ | 0,9898 | 0,9964 | 0,9955 |
| $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$ | 0,9817 | 0,9915 | 0,9911 |

Examinarea valorilor lui $r$ arată că procesul de deshidratare urmează, probabil, o cinetică de ordinul unu ($r$ = 0,9994; 0,9994; 0,9987). Ecuaţia cinetică (sub formă integrată) care caracterizează acest proces este de forma:

$$g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/1} \quad (2)$$

unde:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^{t} k\,dt \quad (3)$$

Conform ecuaţiei lui Arrhenius,

$$k = Z \cdot e^{-E_a/RT} \quad (4)$$

În urma reprezentării grafice a lui $\ln[-\ln(1-\alpha)^{1/1}$ în funcţie de ln $t$, respectiv a lui $n[-\ln(1-\alpha)]^{1/1}$ în funcţie de timp, au fost obţinute drepte (fig. 3 şi 4) din a căror pantă a fost calculat ordinul de reacţie, respectiv constantele de viteză. În calculul efectuat a fost utilizată analiza de regresie [12].

Figura 5 redă reprezentarea lui log $k$ în funcţie de $1/T$ (de fapt $10^3/T$). Panta acestei drepte ($b$), egală cu $-E_a/2{,}303R$, permite calculul energiei de activare, iar din ordonata la origine ($a$) se calculează factorul preexponenţial.

Valorile parametrilor cinetici, împreună cu erorile corespunzătoare, sînt prezentate în tabelul 2.

**Tabelul 2**

VALORILE PARAMETRILOR CINETICI DETERMINAŢI CU METODĂ IZOTERMĂ INTEGRALĂ

| T, K | $n \pm tS_n$ | $k \cdot 10^{-3}$, $s^{-1}$ | $E_a \pm tS_{Ea}$, kJ, $mol^{-1}$ | $Z$, $s^{-1}$ | Observaţii |
|---|---|---|---|---|---|
| 428 | 1,07±0,01 | 2,98 | | | parametrii dreptei din fig. 5 au valorile: $a \pm tS_a$ = 11,11 ± 1,14 $b \pm tS_b$ = −5,84±0,62 |
| 431 | 1,06±0,03 | 3,56 | 111±12 | $2{,}1 \cdot 10^9$ | |
| 438 | 1,07±0,05 | 6,02 | | | |

Determinarea parametrilor cinetici cu ajutorul unei *metode izoterme diferenţiale* conduce la obţinerea unor valori care concordă cu cele determinate cu metoda integrală.

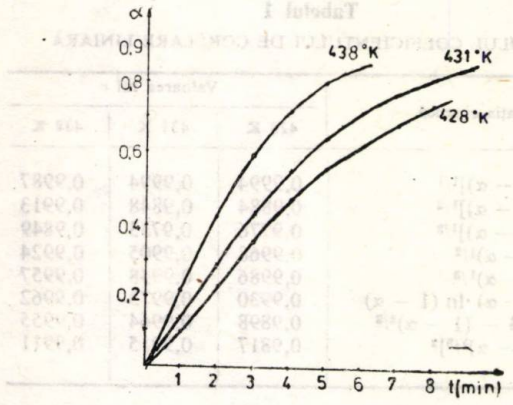



Fig. 2. Dependența lui $\alpha$ de $t$.

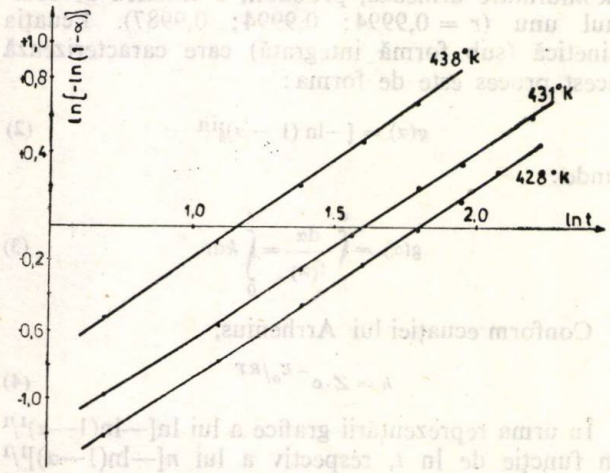



Fig. 3. Reprezentarea lui $\ln[-\ln(1-\alpha)]^{1/1}$ în funcție de $\ln t$.

Considerînd că viteza de reacție este dată de:

$$v = \Delta m/\Delta t = k(m_t - m_f)^n \quad (5)$$

$\Delta m/\Delta t$ fiind pierderea de masă în timp;

$m_t$ — masa probei la timpul $t$;

$m_f$ — masa finală a probei,

prin logaritmare se obține:

$$\log(\Delta m/\Delta t) = \log k + n \log(m_t - m_f) \quad (6)$$

Datele experimentale utilizate în calcul sînt prezentate în tabelul 3.

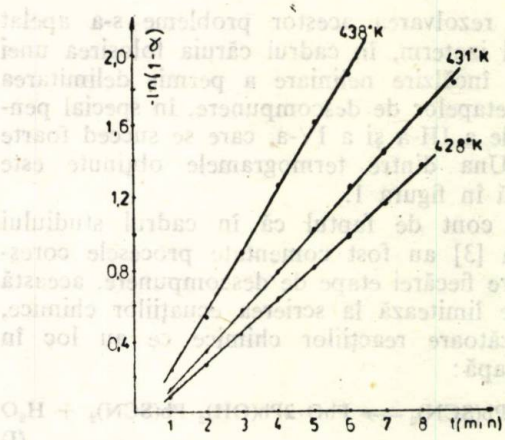



Fig. 4. Reprezentarea lui $[-\ln(1-\alpha)]^{1/1}$ în funcție de $t$.

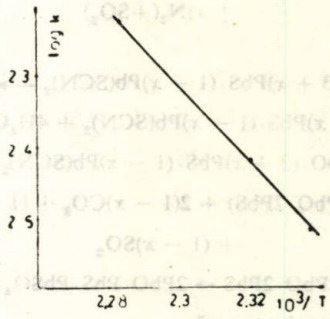



Fig. 5. Reprezentarea lui log $k$ în funcție de $1/T$ (metoda integrală).

Utilizînd curbele TG corespunzătoare temperaturilor de lucru, în urma reprezentării grafice a lui log $(\Delta m/\Delta t)$ în funcție de log $(m_t - m_f)$, au fost obținute drepte din panta cărora se determină ordinul de reacție, iar ordonata la origine constituie log $k$.

Reprezentarea grafică a lui log $k$ în funcție de $1/T$ $(10^3/T)$ a permis calculul energiei de activare și a factorului preexponențial din panta, respectiv ordonata dreptei obținute. Aceste reprezentări sînt redate în figurile 6 și 7, iar valorile parametrilor cinetici împreună cu erorile corespunzătoare sînt incluse în tabelul 4.

**Tabelul 3**

VALORI EXPERIMENTALE UTILIZATE DE METODA DIFERENȚIALĂ

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 428(K) | $\Delta m/\Delta t$ | 1,5/60 | 1,2/60 | 1/60 | 0,85/60 | 0,7/60 | 0,6/60 | 0,5/60 | 0,4/60 |
| | $m_t - m_f$ | 7,4 | 6,2 | 5,2 | 4,35 | 3,65 | 3,05 | 2,55 | 2,15 |
| 431(K) | $\Delta m/\Delta t$ | 2/60 | 1,6/60 | 1,3/60 | 1/60 | 0,8/60 | 0,65/60 | 0,5/60 | 0,4/60 |
| | $m_t - m_f$ | 7,95 | 6,35 | 5,05 | 4,05 | 3,25 | 2,6 | 2,1 | 1,7 |
| 438(K) | $\Delta m/\Delta t$ | 3,35/60 | 2,4/60 | 1,65/60 | | 1,2/60 | 0,85/60 | 0,6/60 | |
| | $m_t - m_f$ | 8,35 | 5,95 | 4,3 | | 3,1 | 2,25 | 1,65 | |

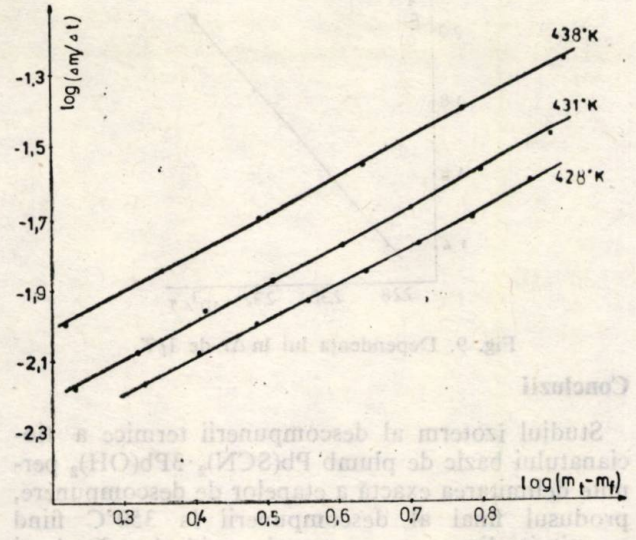



Fig. 6. Dependența lui $\log(\Delta m/\Delta t)$ de logaritmul masei nedescompuse.

Plecînd de la expresia generală a ecuației viteze de reacție și ținînd cont de dependența lui $\alpha$ de temperatură și timp, după derivare și integrare la un timp constant ($t_c$), Criado [13] obține:

$$\frac{1}{t_c} \cdot g(\alpha)_{t_c} = Z \cdot \exp(-E_a/RT) \qquad (7)$$

care, după rearanjare în forma logaritmică, devine:

$$\ln\left[\frac{1}{t_c} \cdot g(\alpha)_{t_c}\right] = \ln Z - \frac{E_a}{RT} \qquad (8)$$

Pentru un mecanism de reacție cunoscut se calculează $g(\alpha)t_c$, pentru valorile lui $\alpha$ corespunzătaore, luate după un anumit timp ($t_c$).

Reprezentarea grafică a lui $\ln\left[\frac{1}{t_c} \cdot g(\alpha)t_c\right]$ în funcție de $1/T$ ($10^3/T$) conduce la obținerea unei drepte (fig. 8), din a cărei pantă și ordonată la origine se determină energia de activare, respectiv factorul preexponențial.

Valorile lui $\alpha$, corespunzătoare temperaturilor de lucru, pentru $t_c = 4$ min, sînt următoarele:

428 K: $\alpha = 0{,}476$; 431 K: $\alpha = 0{,}543$; 438 K: $\alpha = 0{,}714$.

Valorile parametrilor determinați sînt date în tabelul 5.

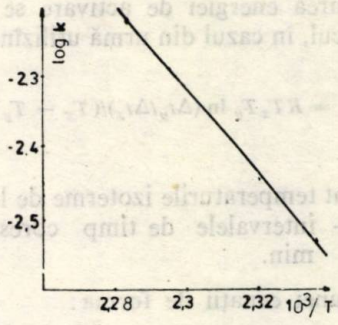



Fig. 7. Dependența lui $\log k$ de $1/T$ (metoda diferențială).

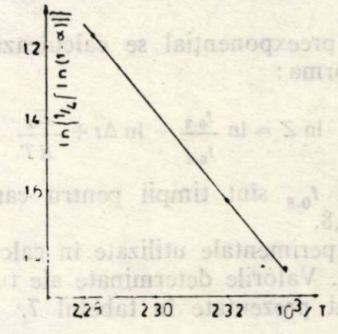



Fig. 8. Reprezentarea lui $\ln\left[\frac{1}{t_c} \cdot g(\alpha)t_c\right]$ în funcție de $1/T$.

**Tabelul 5**

VALORILE PARAMETRILOR DREPTEI ȘI CINETICI (CRIADO)

| $a \pm tS_a$ | $b \pm tS_b$ | $E_a \pm tS_{E_a}$, kJ mol$^{-1}$ | $Z$, $s^{-1}$ | $T$, K | $k \cdot 10^{-3}$ $s^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 26,91±1,09 | −12,35±0,47 | 102±4 | $8{,}1 \cdot 10^9$ | 428 | 2,96 |
| | | | | 431 | 3,62 |
| | | | | 438 | 5,71 |

Pentru determinarea parametrilor cinetici, Escuer [14] utilizează cele două extreme ale porțiunii aproximativ liniare ale curbei termogravimetrice, și anume cele pentru care $\alpha = 0{,}2$ și, respectiv, 0,8. Conform metodei acestui autor, energia de activare este independentă de ecuația cinetică ce descrie procesul respectiv și ordinul de reacție corespunzător.

**Tabelul 4**

VALORILE PARAMETRILOR CINETICI DETERMINAȚI CU METODĂ IZOTERMĂ DIFERENȚIALĂ

| $T$, K | $n \pm tS_n$ | $k \cdot 10^{-3}$, s$^{-1}$ | $E_a \pm tS_{E_a}$ | $Z$, s$^{-1}$ | Observații |
|---|---|---|---|---|---|
| 428 | 1,04 ± 0,04 | 3,07 | | | parametrii dreptei din fig. 7 au valorile: |
| 431 | 1,05 ± 0,04 | 3,85 | 102 ± 10 | $1{,}7 \cdot 10^8$ | $a \pm tS_a = 10{,}01 \pm 1{,}08$ |
| 438 | 1,06 ± 0,03 | 5,94 | | | $b \pm tS_a = -5{,}36 \pm 0{,}53$ |

Determinarea energiei de activare se face grafic sau prin calcul, în cazul din urmă utilizînd o expresie de forma:

$$E_a = RT_xT_y \ln (\Delta t_y/\Delta t_x)/(T_x - T_y) \qquad (9)$$

unde:

$T_x$ şi $T_y$ sînt temperaturile izoterme de lucru, K;
$\Delta t_x$ şi $\Delta t_y$ — intervalele de timp corespunzătoare, min.

Pe baza unei ecuaţii de forma:

$$\ln \Delta t = E_a/RT + \text{const.} \qquad (10)$$

determinarea grafică presupune reprezentarea variaţiei lui $\Delta t$ în funcţie de $1/T$ ($10^3/T$) (fig. 9), urmînd ca din panta dreptei obţinute să se determine energia de activare.

Factorul preexponenţial se calculează cu o expresie de forma:

$$\ln Z = \ln \frac{t_{0,2}}{t_{0,8}} - \ln \Delta t + \frac{E_a}{RT} \qquad (11)$$

unde $t_{0,2}$ şi $t_{0,8}$ sînt timpii pentru care $\alpha = 0,2$, respectiv, 0,8.

Datele experimentale utilizate în calcul sînt date în tabelul 6. Valorile determinate ale tuturor parametrilor sînt prezentate în tabelul 7.

**Tabelul 6**

VALORILE EXPERIMENTALE UTILIZATE DE METODA ESCUER

| $T$, K | $t_{0,2}$ min | $t_{0,8}$ min | $\Delta t$, min |
|---|---|---|---|
| 428 | 1,75 | 9,55 | 7,8 |
| 431 | 1,5 | 7,8 | 6,3 |
| 438 | 1,1 | 5,2 | 4,1 |

**Tabelul 7**

VALORILE PARAMETRILOR DREPTEI ŞI CINETICI (ESCUER)

| $a \pm tS_{E_a}$ | $b \pm tS_b$ | $E_a \pm tS_{E_a}$ kJ mol$^{-1}$ | $Z$, s$^{-1}$ | $T$, K | $k \cdot 10^{-4}$, s$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 26,08±1,42 | 12,04±1,02 | 100±9 | $6,9 \cdot 10^8$ | 428 | 4,18 |
| | | | | 431 | 5,09 |
| | | | | 438 | 7,96 |

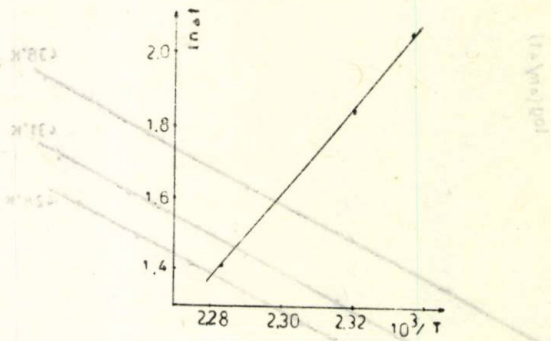



Fig. 9. Dependenţa lui $\ln \Delta t$ de $1/T$.

## Concluzii

Studiul izoterm al descompunerii termice a tiocianatului bazic de plumb $Pb(SCN)_2 \cdot 3Pb(OH)_2$ permite delimitarea exactă a etapelor de descompunere, produsul final al descompunerii la 350°C fiind constituit dintr-un amestec de oxid de plumb şi sulfură de plumb.

Valorile parametrilor cinetici, calculate cu diferite metode izoterme, concordă între ele, ceea ce înseamnă că ecuaţia cinetică care descrie procesul respectiv a fost aleasă corect. Totodată, aceste valori concordă şi cu cele determinate în condiţii neizoterme.

Conform valorilor ordinului de reacţie, procesul de deshidratare a acestui compus decurge după o cinetică de ordinul unu.

**Bibliografie**


1. TIŢA, D. şi SIMON, Z., Bul. şt. tehn. Inst. Politehnic, Timişoara, seria Chimie, 33, 1988, p. 101.
2. TIŢA, D. şi SIMON, Z., Bul. şt. tehn. Inst. Politehnic, Timişoara, seria Chimie, 1989, în curs de publicare.
3. TIŢA, D. şi SIMON, Z., Rev. Chim. (Bucureşti), *41*, nr. 5-6, 1990, p. 443.
4. MORALES, J., HERNAN, L., FLORES, L. V. şi ORTEGA, A., J. Therm. Anal. 24, 1982 p. 23.
5. ADONYI Z. şi KÖRÖSI G. Thermochim. Acta, nr. 60 1983 p. 23.
6. PHADNIS, A. B. şi DESHPANDE, V. V. Thermochim. Acta, nr. 62, 1983 p. 361.
7. HERNAN, L. MORALES J. ORTEGA A. şi TIRADO, J. L.J., Therm. Anal. 29, 1984 p. 479.
8. SEGAL, E. şi FĂTU, D., „Introducere în cinetică neizotermă", Ed. Academiei, Bucureşti, 1983, p. 66.
9. CHOU, K. S. şi SOONG, CH. S., Thermochim. Acta, nr. 78, 1984, p. 285.
10. ROZYCKI, C. şi MACIEJEWSKI, M., Thermochim. Acta, nr. 96, 1985, p. 91; nr. 122, 1987, p. 339.
11. NINAN, K. N., Thermochim. Acta, nr. 98, 1986, p. 221.
12. CEAUŞESCU, D., „Utilizarea statisticii matematice în chimia analitică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1982, p. 208.
13. CRIADO, J. M., Thermochim. Acta, nr. 43, 1981, p. 111.
14. ESCUER, A., Thermochim. Acta, nr. 104, 1986, p. 309.


Intrat în redacţie: 16.XII.1989

IOSIF LINGVAY
RODICA GALASIU
IOAN GALASIU

# Aspecte privind comportarea electrică și electrochimică a ceramicii pe bază de $SnO_2$

C.Z.: 666.3:541.13

*S-au realizat și caracterizat atît electric, cît și electrochimic, eșantioane din ceramică pe bază de $SnO_2$ sinterizat. Din determinările de conductivitate electrică și tip de conducție, rezultă că ceramica pe bază de $SnO_2$ obținută este un semiconductor compensat. S-a studiat comportarea electrochimică a eșantioanelor de $SnO_2$ sinterizat în soluții de NaCl. În domeniul catodic, începînd cu —0,3 V se degajă hidrogen, iar la potențiale mai negative, de — 1 V se extrage $Sn^{4+}$ din rețeaua ceramicii și se reduce la $Sn^{2+}$. În domeniul anodic, procesul majoritar pînă la +4,5—5 V este descărcarea și desorbția oxigenului, potențial peste care apare și descărcarea clorului.*

*Ceramic samples based on sintered $SnO_2$ have been electrically and electrochemically characterized. The electrical conductivity and conduction determinations show that the obtained $SnO_2$ ceramics is a compensated semiconductor. The electrochemical behaviour of the sintered $SnO_2$ samples in NaCl solutions has been studied. In the cathodic domain, the hydrogen is released starting from —0.3 V and the $Sn^{3+}$ from the ceramics lattice is reduced to $Sn^{2+}$ at potentials of —1 V. In the anodic domain the oxygen is released at potentials of up to +4.5—5 V, a figure over which the chlorine is also released.*

*Получены и охарактеризованы, как электрически так и электрохимически, образцы из керамики на основе синтеризованного $SnO_2$. Из определения электропроводности и типа проводимости следует, что полученная керамика на основе $SnO_2$ является компенсированным полупроводником. Изучено электрохимическое поведение образцов $SnO_2$ синтеризованного в растворах NaCl. В катодной области, начиная с —0,3 в выделяется водород, а при более негативных потенциалах, равных —1 в, из керамической решётки извлекается $Sn^{4+}$ и восстанавливается до $Sn^{2+}$. В анодной области преобладающим процессом до +4,5—5 в является разрядка и десорбция кислорода, а свыше этого значения потенциала наблюдается и разрядка хлора.*

Comportarea electrochimică a electrozilor din material semiconductor omogen, cum ar fi siliciul, a fost amplu studiată atît în electroliți apoși [1—3], cît și în săruri topite [3—5]. Lucrări ce își propun studiul electrochimic al unor ceramici semiconductoare eterogene, cum ar fi ceramica pe bază de $SnO_2$, sînt relativ puține la număr și se axează în special pe utilizarea acestui material drept anod inert în săruri topite [6].

Prezenta lucrare își propune ca scop prepararea și caracterizarea electrică a unor electrozi din ceramică pe bază de $SnO_2$, precum și studiul comportării electrochimice a acestora în soluții de NaCl.

Dr. ing. IOSIF LINGVAY, Institutul de Cercetări și Proiectări pentru Electrotehnică — București.
Chim. RODICA GALASIU și dr. chim. IOAN GALASIU, Institutul de Chimie Fizică. Academia Română.

## Partea experimentală

Au fost realizate pastile din ceramică pe bază de $SnO_2$ în felul următor. S-au preparat amestecuri de pulberi de $SnO_2 + CuO + Sb_2O_3$ în diferite proporții, care s-au omogenizat în mediu de eter etilic sau cloroform timp de 15—20 h. După uscarea amestecului de pulberi, acesta a fost umectat cu 3—5% soluție de alcool polivinilic în apă drept liant. Apoi s-au presat pastile cu $\varnothing$ = 10 mm și înălțimea de 4—6 mm la o presiune de 150 atm. Pastilele astfel preparate au o densitate de aproximativ 3,4 g/cm$^3$. Acestea au fost sinterizate timp de 4—5 h la temperaturi de 1 200—1 300°C în aer. După sinterizare, pastilele au o densitate de 6,5—6,7 g/cm$^3$. S-a determinat rezistivitatea pieselor astfel obținute prin metoda sondei cu 4 vîrfuri, obținînd valori diverse în funcție de valoarea curen-

tului injectat. La curent de injecţie constant (1 mA), eşantioanele cu compoziţia $SnO_2$ 96% + CuO 2% + + $Sb_2O_3$ 2% au prezentat rezistivitate minimă. Pastilele au fost apoi metalizate cu pastă conductoare de argint şi sinterizate la 750°C timp de 10 min. A fost trasată caracteristica $i = f(U)$, respectiv, $\lg i = f(\lg R)$ a pastilelor astfel metalizate în condiţii de termostatare în baie de apă prin metoda măsurării căderii de tensiune pe pastile, la diverşi curenţi injectaţi.

Pe pastilele nemetalizate s-a încercat determinarea tipului de conducţie, respectiv, identificarea purtătorilor majoritari prin metoda sondei calde. Aceste determinări au demonstrat faptul că materialul, din punctul de vedere al purtătorilor de sarcină este compensat.

În vederea studierii comportării electrochimice a materialului obţinut, discurile au fost metalizate pe o faţă prin reducerea chimică a nichelului [7], depozitul de nichel (90%) şi fosfor (10%) obţinut, fiind recopt la 790°C în vederea creşterii aderenţei şi difuziunii superficiale a fosforului codepus, realizînd astfel un contact electric bun cu caracter pur ohmic. Peste stratul de nichel metalic, astfel creat, a fost depus un alt strat de pastă de argint, sinterizat, de asemenea, la 750°C. Pastilele metalizate pe o faţă au fost montate în tub de sticlă, formînd electrozi de studiu similari celor descrişi anterior [3, 4]. Astfel, partea nemetalizată a pastilei era plasată în afara tubului de sticlă şi constituia suprafaţa pe care s-au efectuat studiile electrochimice. Partea metalizată era plasată în interiorul tubului de sticlă, fiind protejată în acest fel de contactul cu soluţia. Tot aici, cu ajutorul unei bucăţi mici de cositor se face legătura cu conductorul metalic de curent, contactul electric fiind astfel foarte bine realizat. Montajul descris este redat în figura 1.

Cu ajutorul acestor electrozi au fost trasate curbele de polarizare în soluţii de NaCl de diverse concentraţii (cuprinse între 0,5 şi 300 g/l) cu un potenţiostat tip PS4 şi o sursă exterioară de tensiune pentru asigurarea potenţialelor de pînă la +6,5 V faţă de electrodul saturat de calomel (ESC). Determinările s-au făcut la temperatura de 22 ± 2°C.

## Rezultate şi discuţii

Caracterul semiconductor al ceramicii realizate este demonstrat de influenţa puternică a temperaturii asupra conductivităţii electrice. Măsurători de tip conducţie arată că în banda de conducţie a materialului astfel obţinut, nu există purtători majoritari, respectiv, golurile sînt compensate numeric de electroni.

Rezultatele determinărilor de rezistenţă electrică (conductivitate) în funcţie de curentul injectat, urmărind căderea de tensiune pe pastilă sînt prezentate în figura 2.

Analizînd alura curbelor $i = f(U)$ din figura 2, se observă caracterul puternic neliniar al acestora, ceea ce înseamnă că rezistenţa electrică a eşantioanelor în condiţiile de lucru date (termostatare în apă) este în funcţie de mărimea curentului injectat.

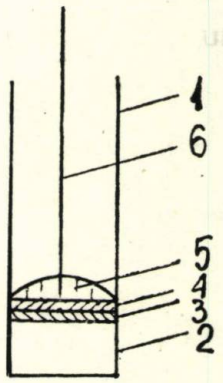



Fig. 1. Montajul electrodului:
*1* — tub sticlă; *2* — pastilă ceramică pe bază de $SnO_2$; *3* — strat Ni; *4* — strat Ag; *5* — cositor; *6* — conductor curent.

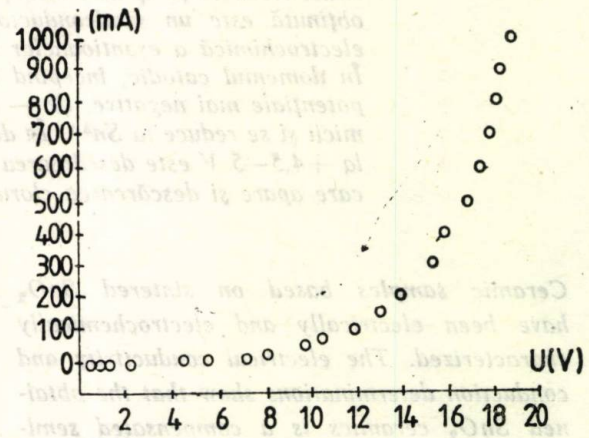



Fig. 2. Caracteristica $i = f(U)$ a eşantioanelor de ceramică pe bază de $SnO_2$.

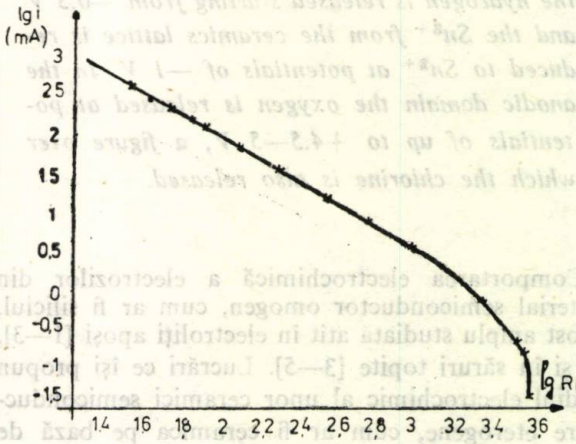



Fig. 3. Caracteristica $\lg i = f(\lg R)$ a eşantioanelor de ceramică pe bază de $SnO_2$.

Reprezentînd grafic $\lg i = f(\lg R)$, (fig. 3), din alura curbei se observă că, în domeniul curenţilor de măsură mai mari de 0,2 mA (3,979 A/m²), $\lg R$ variază liniar cu $\lg i$, iar dreapta are pantă negativă, ceea ce se explică prin sporirea numărului de purtători din banda de conducţie, respectiv, creşterea mobilităţii acestora odată cu creşterea intensităţii curentului injectat.

Prelucrînd datele experimentale prin metoda celor mai mici pătrate, a fost determinată ecuaţia analitică a lui $R = f(i)$ în condiţiile de lucru date, obţinînd (1):

$$R = \begin{cases} 4000\ (\Omega);\quad i \in (0;\ 0{,}15]\ (\text{mA}) \\ \begin{cases} A = 1936{,}5 \\ a = 0{,}43 \end{cases} \qquad i \in [0{,}15;\ 5]\ (\text{mA}) \\ A \cdot I^a\ (\Omega) \\ \begin{cases} A = 3220{,}2 \\ a = -0{,}733 \end{cases} \qquad i \in [5;\ 1000)\ (\text{mA}) \end{cases} \tag{1}$$

Analizînd relaţia (1) se trage concluzia că la curenţi mai mari de 0,2 mA (3,979 A/m²) materialul are o caracteristică $R = f(i)$ asemănătoare cu cea a semiconductoarelor excitate termic. Acest fapt se explică prin încălzirea localizată a materialului sub influenţa trecerii curentului electric, deci o creştere a conductibilităţii electrice prin excitaţie termică provocată de disiparea energiei electrice pe eşantionul studiat.

Curbele de polarizare obţinute pe aceşti electrozi ceramici în soluţii de NaCl la diverse concentraţii sînt prezentate în figura 4.

Alura acestor curbe indică, în zona catodică, prezenţa a două procese, unul ce demarează la circa —0,3 V (probabil descărcarea hidrogenului) şi al doilea proces ce demarează la aproximativ —1 V (probabil extragerea din reţea a $Sn^{4+}$ şi reducerea lui la $Sn^{2+}$). Aceste presupuneri sînt dovedite de observaţia experimentală că, la polarizări mai negative de —1 V, pe lîngă degajarea de gaz pe electrod, în jurul acestuia se formează un nor alb lăptos, care este probabil $Sn(OH)_2$.

Grafic au fost determinaţi coeficienţii $b$ din ecuaţia lui Tafel pentru cele două procese, găsindu-se pentru primul proces, descărcarea hidrogenului, circa 0,25 V/decadă, şi, pentru cel de-al doilea proces, circa 0,5 V/decadă. Tot grafic s-au determinat şi curenţii de schimb pentru cele două procese, găsindu-se valori în funcţie de concentraţia de NaCl în apă, cuprinse între 0,10 şi 0,35 mA/cm² pentru primul proces şi între 0,01 şi 0,09 mA/cm² pentru cel de-al doilea proces.

Valorile relativ mari ale coeficientului $b$ din relaţia Tafel şi ale curentului de schimb pot fi atribuite porozităţii relativ ridicate a materialului studiat, ceea ce face, pe de o parte, ca suprafaţa activă expusă soluţiei să fie mult mai mare decît cea geometrică, iar pe de altă parte frînează mult desorbţia şi degajarea hidrogenului format.

În zona anodică a curbelor de polarizaţie, la concentraţii mici de NaCl se disting două procese, respectiv un prim proces cu $b = 0{,}85$ V/decadă, pînă la potenţiale de circa 1,2 V, urmat de un curent limită de difuziune pînă la circa +2,3 V, cînd se declanşează cel de-al doilea proces cu $b = 0{,}65$ V/decadă, proces ce intră în limitare la potenţiale mai pozitive de +4 V. La concentraţii mari de NaCl (peste 80 g/l), cele două procese nu se pot

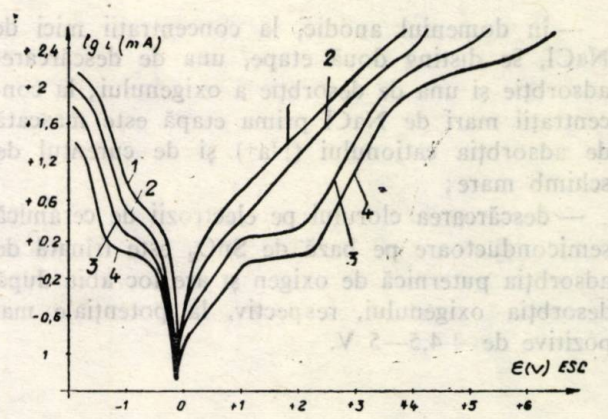



Fig. 4. Curbele de polarizare potenţiostatică pe electrodul de ceramică pe bază de $SnO_2$ obţinute în soluţii apoase de NaCl de diverse concentraţii:
*1*—300 g/l; *2*—100 g/l; *3*—50 g/l; *4*—10 g/l.

distinge, procesul global desfăşurîndu-se cu $b = 1$ V/decadă şi un curent de schimb mare, respectiv, circa 2 mA/cm².

Avînd în vedere cele menţionate, autorii consideră că procesul anodic pînă la potenţiale de +4,5—5V este descărcarea oxigenului, care la concentraţii mici de NaCl prezintă o treaptă intermediară determinată de o adsorbţie puternică fie a oxigenului format, fie a unor grupuri atomice cu conţinut ridicat de oxigen, fază a cărei desorbţie se declanşează la potenţiale mai mari de +2,3 V. Această treaptă este mascată de curentul de schimb ridicat în soluţii concentrate de NaCl.

Adsorbţia puternică de oxigen, la toate concentraţiile de NaCl frînează descărcarea clorului, care în asemenea condiţii se descarcă abia la potenţiale mai pozitive de +4,5—5 V, cînd oxigenul este deja în mare parte desorbit. Aceste consideraţii sînt în concordanţă cu observaţiile lui Frumkin [8], privind influenţa cationilor asupra supratensiunii oxigenului şi ale lui Llopis şi Vazquez [9], privind influenţa oxizilor superficiali asupra degajării clorului.

**Concluzii**

Au fost realizate şi caracterizate electric eşantioane din ceramică pe bază de $SnO_2$. Din măsurătorile efectuate rezultă că materialul obţinut are o comportare semiconductoare, respectiv, de semiconductor compensat.

A fost studiată comportarea electrochimică a eşantioanelor de ceramică semiconductoare pe bază de $SnO_2$, studiu din care rezultă că:

— în domeniul catodic are loc descărcarea hidrogenului la potenţiale mai negative de —0,3 V, iar la potenţiale şi mai negative, respectiv —1 V, are loc extragerea din reţea a $Sn^{4+}$ şi reducerea la $Sn^{2+}$; curentul de schimb al celor două procese este puternic influenţat de concentraţia soluţiei de NaCl;

— în domeniul anodic, la concentrații mici de NaCl, se disting două etape, una de descărcare-adsorbție și una de desorbție a oxigenului; la concentrații mari de NaCl prima etapă este mascată de adsorbția cationului ($Na^+$) și de curentul de schimb mare;

— descărcarea clorului pe electrozii de ceramică semiconductoare pe bază de $SnO_2$ este frînată de adsorbția puternică de oxigen și are loc abia după desorbția oxigenului, respectiv, la potențiale mai pozitive de +4,5—5 V.


**Bibliografie**

1. MYAMLIN, V. A. și PLESKOV, YU. V.,,Electroche mistry of semiconductors'' Plenum Press, New York, 1967.
2. STERNBERG, S., UNGUREANU, M. și LINGVAY, I., Rev. Roum. Chim., 31, 1986, p. 3.
3. LINGVAY, I., Teză de doctorat, Institutul Politehnic București, 1984.
4. STERNBERG, S., LINGVAY, I. și VIȘAN, T., Electrochim. Acta, 30. 1985, p. 283.
5. TYAGAY, V. A., GORODYSKIY, A. V., STEPANOVA, I. A., PANOV, E. V. și SHIRSHOV, YU. M., Electrokhimia, 14, 1978, p. 1 682.
6. BILLEHAUG, K. și OYE, H. A., Aluminium, 57, 1981, p. 3.
7. LINGVAY, I. și SCĂRLEȚE, M., Rev. Chim. (București), 33, 198 p. 569.
8. FRUMKIN, A. N., Electrochim. Acta, 9, 1964, p. 465.
9. LLOPIS, J. și VAZQUEZ, M., Electrochim. Acta, 8, 1964, p. 163.



**Intrat în redacție: 15.II.1989**


## • cooperare-dezvoltare

O instalație de distilare extractivă care va intra în funcțiune la Plaquemine va recupera 257 000 t/an benzen pur. Instalația aparține Societății Dow Chemical Co și se bazează pe procedeul ,,morphylane'' al Societății Krupp Koppers GmbH. Avantajele acestui procedeu sînt: o puritate mare, un randament mare și un consum scăzut de energie.

Europa Chemie nr. 3, ian. 1990, p. 10.

L.B.

Societatea Zimmer AG. din Frankfurt va construi în Indonezia la Purwakarta/Java o instalație pentru producerea fibrelor poliesterice. Instalația va necesita o investiție de 100 mil. DM, va avea o capacitate de 150 t/zi și va intra în funcțiune în anul 1991.

Europa Chemie nr. 1/2, ian. 1990, p. 12.

L.B.

Societățile Degussa și Repsol Quimica SA vor realiza recent un proiect de fabricare a zeoliților în Spania. Instalația va avea o capacitate de 50 000 t/an, va intra în funcțiune în anul 1991 și va utiliza procedeul Degussa.

Europa Chemie nr. 1/2, ian. 1990, p. 12.

L.B.

Societatea Krebs & Cie din Franța a încheiat un contract cu Societatea Industries chimiques du Senegal pentru a extinde instalația de producere a acidului sulfuric de la Darou, Senegal de la 2 100 t/zi la 2 600 t/zi. Producția va fi utilizată la fabricarea acidului fosforic necesar obținerii îngrășămintelor.

Sulphur nr. 206, ian.—febr. 1990, p. 12.

L.B.

În Suedia, societatea finlandeză Kemira Kemi va construi o nouă instalație pentru producerea acidului sulfuric care va necesita o investiție de 500 mil. SKr. Noua instalație va înlocui 3 instalații mai vechi care nu mai corespund cerințelor standardului privind mediul înconjurător.

Sulphur nr. 206, ian.—febr. 1990 p. 12.

L.B.

Societatea Royster Phosphates a planificat să construiască la Manatec County Florida o nouă instalație pentru producerea acidului sulfuric, care va avea o capacitate de 2 450 t/zi. Ea va costa aproximativ 50 mil. dolari, va fi capabilă să coproducă 20,8 megawați electricitate și va intra în funcțiune în anul 1991.

Sulphur nr. 206, ian.—febr. 1990, p. 13.

L.B.

În Belgia, la Antwerp Societatea Permea Luc. o sucursală a Societății Monsanto Co va construi o instalație pentru recuperarea hidrogenului de la producerea amoniacului a instalației Societății BASF. Se va analiza procedeul ,,Prism'' prin care se va recupera 90% din hidrogenul rezidual îmbunătățindu-se astfel eficiența instalației cu o capacitate de 1 800 t/zi.

Fertilizer International nr. 282, febr. 1990, p. 16.

L.B.

Societatea Snia SpA din Italia a încheiat un contract cu Soyuzagrochim-export în valoare de 62,7 mil. dolari pentru a îmbunătăți calitatea produsului și mări capacitatea de la 80 000 t/an la 90 000 t/an caprolactamă. Noile lucrări vor fi terminate în anul 1993.

Fertilizer International nr. 282. febr. 1990, p. 16.

L.B.

Instalația de fabricare a polimerilor ABS de la Taragona, Spania, a Societății Bayer Hispania Industrial SA își va mări capacitatea de la 24 000 t/an la 40 000 t/an pînă la sfîrșitul acestui an.

Europa Chemie nr. 6, febr. 1990, p. 11.

L.B.

Societatea Alexanderwerk AG va furniza Societății Soda Ask Botswana (PTy) Ltd pentru instalația de fabricare a sodei, două instalații de calcinare cu conducte de abur și două instalații de compactare și granulare fiecare cu o capacitate de 300 000 t/an. Investițiile necesare vor fi de 380 mil. dolari și instalația de producere a sodei va intra în funcțiune în anul 1991.

Europa Chemie nr. 6, febr. 1990 p. 11.

L.B.

După o perioadă de construcție de 11 luni, Societatea ,,Uhde Gmb 17'' a dat în funcțiune instalația de producere a clorului din Seul. Instalația de electroliză cu o capacitate de 12 500 t/an lucrează la întreaga capacitate.

Europa Chemie nr. 6, febr. 1990, p. 12.

L.B.

Societatea Total Petroleum Canada va construi o instalație de extragere a sulfului din gazul natural în apropiere de spirit River Alberta. Noua instalație va extrage 760 t/an sulf cu ajutorul procedeului Lo-Cat care utilizează un catalizator de fier pentru a converti $H_2S$ în sulf elementar.

Fertilizer International nr. 282, febr. 1990, p. 16.

L.B.

Societatea PT Pupup Sriwijaya din Sumatra, Indonezia a încheiat un contract cu societatea PT Rekayasa Industri pentru a construi un complex care să producă 1 275 t/zi uree și 1 350 t/zi amoniac. Lucrările vor începe în acest an, vor costa 218 mil dolari și vor fi terminate în 1992/1993.

Fertilizer International nr. 282, febr. 1990, p. 14.

L.B.

VASILE DIACONESCU
TEODOR ŞTEFAN
DORU CONSTANTINESCU
MARIAN SOARE

# Comportarea anodică a materialelor ceramice supraconductoare în medii acide

C.Z.: 666.31:621.315.5

*Se prezintă caracteristici ale materialelor ceramice supraconductoare de tipul $YBa_2Cu_3O_{6,5+\delta}$ şi aspecte legate de comportarea electrochimică a acestor compuşi în medii acide. Se face o corelaţie între aspectul structural şi proprietăţile specifice ale acestor materiale, determinate prin metode electrochimice.*

*The paper presents characteristics of the superconductive ceramic $YBa_2Cu_3O_{6,5+\delta}$ and aspects related to the electrochemical behaviour of these compounds in acid media. A correlation is made between the structural aspect and the properties specific to these materials, determined by electrochemical methods.*

*Приводятся характеристики керамических сверхпроводящих материалов типа : $YBa_2Cu_3O_{6,5+\delta}$ и аспекты связанные с электрохимическим поведением этих соединений в кислых средах. Коррелируются структурные аспекты и специфические свойства этих материалов, определённые электрохимическими методами.*

Fenomenul de supraconductibilitate este cunoscut încă de la începutul acestui secol, manifestîndu-se în această direcţie o activitate intensă în elucidarea aspectelor caracteristice.

Descoperirea recentă de către Bednorz şi Müller [1] a unei noi clase de supraconductori, avînd temperaturi critice ridicate, a generat o remarcabilă concentrare de efort ştiinţific pentru descifrarea mecanismelor la scară atomică ale tranziţiei supraconductoare în sistemele oxidice complexe.

Pînă în prezent s-au obţinut şi se studiază un mare număr de compuşi oxidici, cu temperaturi de tranziţie în starea supraconductoare cuprinse între 30 şi 125 K; toţi aceşti compuşi conţin ioni de cupru şi pămînturi rare, fiind recunoscut faptul că, din punct de vedere structural, în manifestarea supraconductibilităţii este esenţială existenţa planelor de CuO şi a lanţurilor ce conţin ioni de cupru trivalenţi [2].

În acest context, în această lucrare se face o caracterizare a comportării anodice a materialelor ceramice supraconductoare de tipul $YBa_2Cu_3O_{6,5+\delta}$, în vederea stabilirii unor corelaţii cu structura şi caracteristicile supraconductoare ale acestor materiale.

Chim. VASILE DIACONESCU, ing. MARIAN SOARE, Institutul de Reactori Energetici Nucleari — Piteşti.
Conf. dr. ing. DORU CONSTANTINESCU, ing. ŞTEFAN TEODORU Institutul Politehnic Bucureşti — Facultatea de Chimie Industrială.

## Modul de lucru şi rezultatele experimentale

Pentru realizarea determinărilor experimentale s-a utilizat un sistem electrochimic PRINCETO APPLIED RESEARCH, format dintr-un potenţiostat/galvanostat model 273 şi imprimantă EPSON FX 85 cuplate on-line cu calculatorul APPLE II-e.

Tehnicile electrochimice de investigare a probelor, ţinîndu-se cont de obiectivele propuse în această lucrare şi de faptul că nu există o direcţie bine conturată în acest domeniu, au fost următoarele: metoda galvanostatică la curent nul, metoda potenţiodinamică şi metoda polarizării ciclice. Au fost testate atît materialele ceramice supraconductoare, cît şi oxizii de bază (tabelul 1); electrozii au fost polizaţi pe hîrtie abrazivă (pînă la granulaţia 1200). Soluţiile de testare s-au preparat folosind HCl Loba Feinchemie (Austria) şi apă bidistilată.

Materialele ceramice supraconductoare au fost obţinute pornind de la oxizii de cupru, ytriu şi bariu, utilizaţi sub formă de pulberi de înaltă puritate (reactivi Merck). Determinarea dependenţei rezistenţei electrice de temperatură s-a făcut prin metoda celor patru puncte, stabilindu-se două comportări tipice pentru probele obţinute, şi anume: o comportare de semiconductor la temperatură ambiantă (fig. 1 *a*) şi o comportare metalică la temperatură ambiantă (fig. 1 *b*). Curentul critic a fost măsurat la temperatura de 77 K, proba fiind imersată în azot lichid, pentru a se înlătura erorile datorate autoîncălzirii prin efect Joule.

Tabelul 1

MATERIALELE OXIDICE UTILIZATE ŞI CARACTERISTICI LEGATE DE OBŢINEREA ACESTORA

| Nr. probă | Compoziţia chimică | Condiţii de obţinere | | Observaţii |
|---|---|---|---|---|
| | | omogenizare | atmosferă | |
| 1 | $YBa_2Cu_3O_{6,5+\delta}$ | umedă | aer | – – – – |
| 2 | $YBa_2Cu_3O_{6,5+\delta}$ | uscată | aer | – – – – |
| 3 | CuO | – – – – – | aer | sinterizat 6 h la 950°C |
| 4 | BaO | – – – – – | aer | |
| 5 | $Y_2O_3$ | – – – – – | aer | |
| 6 | $YBa_2Cu_3O_{6,5+\delta}$ | uscată | oxigen | – – – – |
| 7 | $YBa_2Cu_3O_{6,5+\delta}$ | umedă | aer | – – – – |
| 8 | $YBa_2Cu_3O_{6,5+\delta}$ | uscată | aer | – – – – |

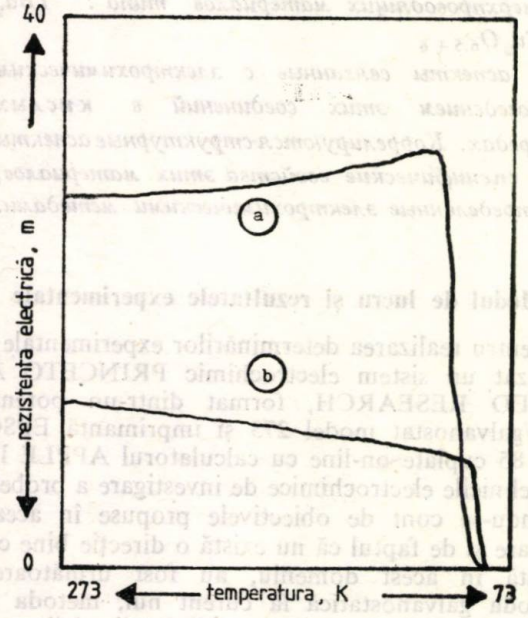



Fig. 1. Dependenţa rezistenţă electrică—temperatură pentru materiale ceramice supraconductoare: *a* — proba *1*; *b* — proba *6*.

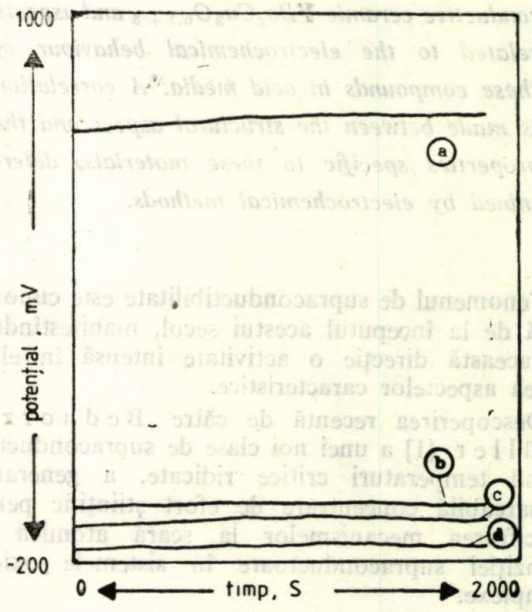



Fig. 2. Dependenţa potenţial—timp pentru materiale oxidice: *a* — proba *1*; *b* — proba *3*; *c* — proba *5*; *d* — proba *4*.

Principalele caracteristici ale materialelor ceramice supraconductoare obţinute sînt prezentate în tabelul 2.

Un prim set de determinări experimentale, realizate prin metoda galvanostatică la curent nul, a urmărit punerea în evidenţă a dependenţei potenţialelor de echilibru ale sistemelor material oxidic -electrolit de timp; timpul de testare pentru fiecare probă a fost de 1 800 s. Curbele experimentale corespunzătoare acestor determinări sînt prezentate în figurile 2 şi 3. Aşa cum se poate constata din aceste figuri, valorile potenţialelor de echilibru pentru aceste sisteme se întind pe o plajă de potenţial cuprinsă între —200 şi 1000 mV; pentru oxizii de bază (CuO, BaO şi $Y_2O_3$), potenţialele de echilibru sînt grupate în jurul valorii de —100 mV, în timp ce, pentru materialele ceramice supraconductoare, potenţialele de echilibru sînt situate mult în domeniul electropozitiv, în jurul valorii de +800 mV.

Al doilea set de determinări experimentale s-a realizat prin metoda potenţiodinamică, potenţialul fiind baleat de la —20 mV, faţă de potenţialul staţionar, pînă la +2 500 mV, faţă de electrodul de referinţă (electrodul de calomel), cu o viteză de 1 mV/s; la începerea experienţelor, potenţialul sistemului înregistra o variaţie mai mică de 0,05 mV/s. Din figura 4 se constată că, deşi alura curbelor de polarizare este asemănătoare, valorile curenţilor-limită de difuziune sînt cu pînă la trei ordine

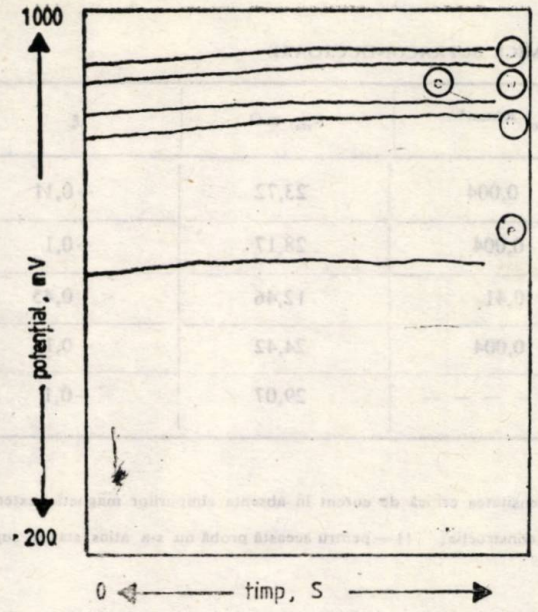



Fig. 3. Dependența potențial–timp pentru materiale ceramice supraconductoare:
*a* — proba 7; *b* — proba 8; *c* — proba 1; *d* — proba 6; *e* — proba 2

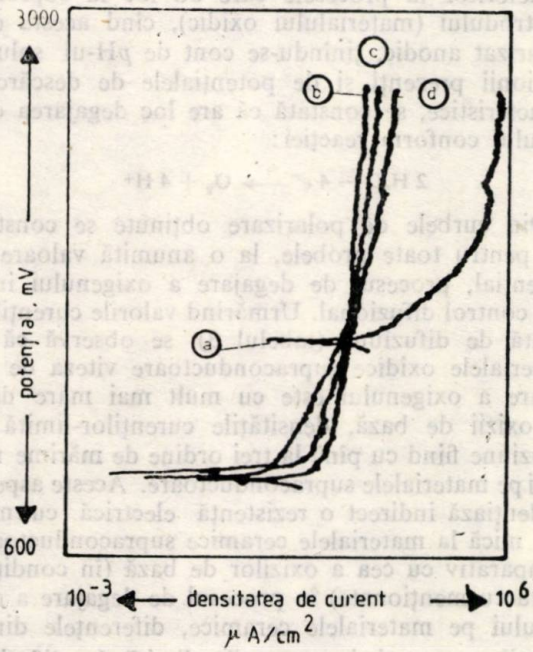



Fig. 4. Curbele de polarizare pentru materiale oxidice în soluție apoasă de HCl 1N:
*a* — proba 6; *b* — proba 3; *c* — proba 5; *d* — proba 4.

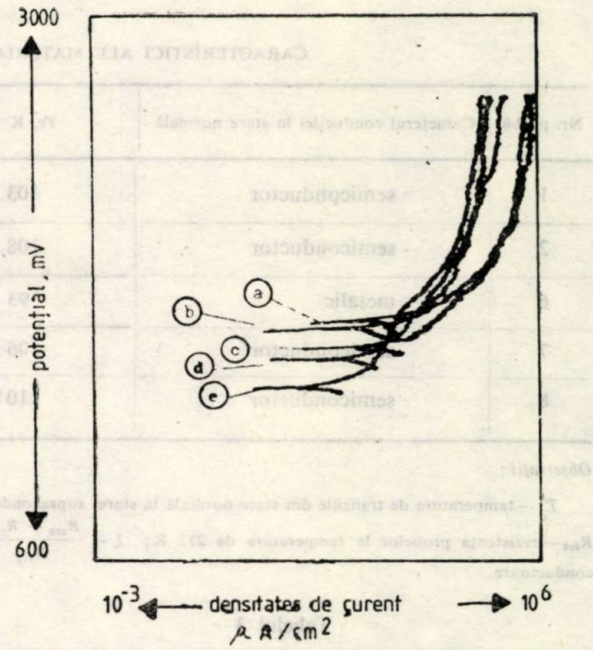



Fig. 5. Curbele de polarizare pentru materiale ceramice supraconductoare în soluție apoasă de HCl 1N:
*a* — proba 7; *b* — proba 8; *c* — proba 1; *d* — proba 6; *e* — proba 2.

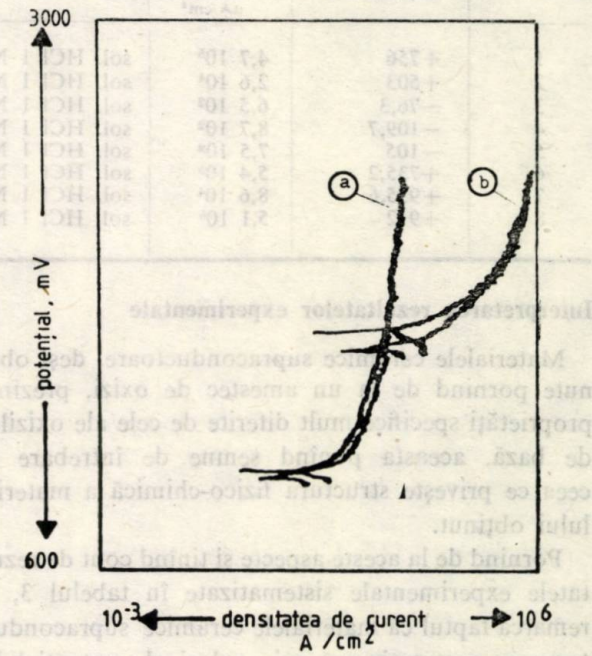



Fig. 6. Curbele de polarizare pentru materiale oxidice în soluție apoasă de HCl 1N (polarizare ciclică):
*a* — proba 3; *b* — proba 8.

de mărime mai mici la oxizii de bază, comparativ cu ceramica supraconductoare. Curbele de polarizare caracteristice materialelor supraconductoare (fig. 5) sînt asemănătoare ca alură și valori caracteristice, aspectele specifice fiind determinate de „istoria" obținerii probelor.

Ultimul set de determinări experimentale a fost obținut prin metoda polarizării ciclice, baleierea de potențial realizîndu-se de la valoarea de —20 mV, față de potențialul staționar, pînă la 2 000 mV, față de electrodul de referință, cu o viteză de 5 mV/s; la începerea experiențelor, potențialul staționar înregistra o variație mai mică de 0,05 mV/s. Curbele de polarizare obținute (fig. 6) evidențiază prin alură și valori caracteristice stabilitatea chimică ridicată a probelor testate și comportarea electrochimică specifică a materialelor supraconductoare, comparativ cu cea a oxizilor de bază.

Tabelul 2

CARACTERISTICI ALE MATERIALELOR CERAMICE SUPRACONDUCTOARE

| Nr. probă | Caracterul conducţiei în stare normală | $T_c$, K | $i_c$, A/mm² | $R_{273}$, mΩ | ξ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | semiconductor | 103 | 0,004 | 23,72 | −0,11 |
| 2 | semiconductor | 108 | 0,004 | 28,17 | −0,1 |
| 6 | metalic | 93 | 0,41 | 12,46 | 0,45 |
| 7 | semiconductor | 106 | 0,004 | 24,42 | −0,1 |
| 8 | semiconductor | 110!! | — — — — — | 29,07 | −0,1 |

*Observaţii:*

$T_c$ — temperatura de tranziţie din stare normală în stare supraconductoare; $i_c$ — densitatea critică de curent în absenţa cîmpurilor magnetice externe; $R_{273}$ — rezistenţa probelor la temperatura de 273 K; $\xi = \frac{R_{273} - R_{150}}{R_{273}}$ parametru de construcţie; !! — pentru această probă nu s-a atins starea supraconductoare.

Tabelul 3

VALORILE POTENŢIALELOR DE ECHILIBRU ŞI CURENŢILOR LIMITĂ DE DIFUZIUNE PENTRU MATERIALELE OXIDICE UTILIZATE

| Nr. probă | Potenţialul staţionar, mV | Densitatea curentului-limită de difuziune, μA/cm² | Electrolitul |
|---|---|---|---|
| 1 | +756 | $4{,}7\ 10^5$ | sol. HCl 1 N |
| 2 | +503 | $2{,}6\ 10^4$ | sol. HCl 1 N |
| 3 | −76,3 | $6{,}5\ 10^2$ | sol. HCl 1 N |
| 4 | −109,7 | $8{,}7\ 10^2$ | sol. HCl 1 N |
| 5 | −105 | $7{,}5\ 10^2$ | sol. HCl 1 N |
| 6 | +735,2 | $5{,}4\ 10^5$ | sol. HCl 1 N |
| 7 | +935,6 | $8{,}6\ 10^4$ | sol. HCl 1 N |
| 8 | +912 | $5{,}1\ 10^5$ | sol. HCl 1 N |

## Interpretarea rezultatelor experimentale

Materialele ceramice supraconductoare, deşi obţinute pornind de la un amestec de oxizi, prezintă proprietăţi specifice mult diferite de cele ale oxizilor de bază, aceasta punînd semne de întrebare în ceea ce priveşte structura fizico-chimică a materialului obţinut.

Pornind de la aceste aspecte şi ţinînd cont de rezultatele experimentale sistematizate în tabelul 3, se remarcă faptul că materialele ceramice supraconductoare se caracterizează prin valori ale potenţialului de echilibru (în electrolitul utilizat) bine definite, valori ce devin, practic, constante după un timp de stabilizare a suprafeţei de pînă la 1800 s (fig. 2 şi 3).

Urmărind valorile potenţialelor staţionare pentru fiecare material oxidic, se constată o diferenţiere netă între valorile caracteristice oxizilor de bază şi cele ale materialelor ceramice. Acest fapt vine să confirme afirmaţia că materialele ceramice obţinute sînt compuşi chimici noi, cu structură caracteristică, deci, cu proprietăţi specifice. Valorile diferite ale potenţialelor de echilibru specifice fiecărui material oxidic supraconductor (fig. 3) trebuie să fie puse pe seama „istoriei" obţinerii acestor materiale şi a raportului de amestecare a oxizilor, aspecte care conduc la obţinerea unor materiale cu proprietăţi diferite.

Referitor la procesele care au loc la suprafaţa electrodului (materialului oxidic), cînd acesta este polarizat anodic, ţinîndu-se cont de *p*H-ul soluţiei de ionii prezenţi şi de potenţialele de descărcare caracteristice, se constată că are loc degajarea oxigenului conform reacţiei:

$$2\,H_2O - 4\,e^- \longrightarrow O_2 + 4\,H^+$$

Din curbele de polarizare obţinute se constată că, pentru toate probele, la o anumită valoare de potenţial, procesul de degajare a oxigenului intră sub control difuzional. Urmărind valorile curenţilor-limită de difuziune (tabelul 3), se observă că pe materialele oxidice supraconductoare viteza de degajare a oxigenului este cu mult mai mare decît pe oxizii de bază, densităţile curenţilor-limită de difuziune fiind cu pînă la trei ordine de mărime mai mari pe materialele supraconductoare. Aceste aspecte evidenţiază indirect o rezistenţă electrică cu mult mai mică la materialele ceramice supraconductoare, comparativ cu cea a oxizilor de bază (în condiţiile de lucru menţionate) în procesul de degajare a oxigenului pe materialele ceramice, diferenţele dintre valorile caracteristice curenţilor-limită de difuziune sînt determinate de structura fizico-chimică a compuşilor, aceasta evidenţiind încă o dată rolul hotărîtor al „istoriei" obţinerii probelor în stabilirea caracteristicilor acestor materiale.

Determinările experimentale realizate prin tehnica polarizării ciclice (fig. 6), prin alura curbelor obţinute, vin să confirme observaţia anterioară legată de stabilitatea suprafeţei oxidice atît pentru oxizii de bază, cît şi pentru materialele ceramice supraconductoare. Potenţialul staţionar la revenire, deşi deplasat în sens pozitiv cu pînă la 80 mV, datorită stării energetice ridicate imprimată prin polarizare,

Tabelul 2

CARACTERISTICI ALE MATERIALELOR CERAMICE SUPRACONDUCTOARE

| Nr. probă | Caracterul conducţiei în stare normală | $T_c$, K | $i_c$, A/mm² | $R_{273}$, mΩ | ξ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | semiconductor | 103 | 0,004 | 23,72 | −0,11 |
| 2 | semiconductor | 108 | 0,004 | 28,17 | −0,1 |
| 6 | metalic | 93 | 0,41 | 12,46 | 0,45 |
| 7 | semiconductor | 106 | 0,004 | 24,42 | −0,1 |
| 8 | semiconductor | 110!! | — — — — — | 29,07 | −0,1 |

*Observaţii:*

$T_c$ — temperatura de tranziţie din stare normală în stare supraconductoare; $i_c$ — densitatea critică de curent în absenţa cîmpurilor magnetice externe; $R_{273}$ — rezistenţa probelor la temperatura de 273 K; $\xi = \frac{R_{273} - R_{150}}{R_{273}}$ parametru de construcţie; !! — pentru această probă nu s-a atins starea supraconductoare.

Tabelul 3

VALORILE POTENŢIALELOR DE ECHILIBRU ŞI CURENŢILOR LIMITĂ DE DIFUZIUNE PENTRU MATERIALELE OXIDICE UTILIZATE

| Nr. probă | Potenţialul staţionar, mV | Densitatea curentului-limită de difuziune, μA/cm² | Electrolitul |
|---|---|---|---|
| 1 | +756 | $4{,}7\ 10^5$ | sol. HCl 1 N |
| 2 | +503 | $2{,}6\ 10^4$ | sol. HCl 1 N |
| 3 | −76,3 | $6{,}5\ 10^2$ | sol. HCl 1 N |
| 4 | −109,7 | $8{,}7\ 10^2$ | sol. HCl 1 N |
| 5 | −105 | $7{,}5\ 10^2$ | sol. HCl 1 N |
| 6 | +735,2 | $5{,}4\ 10^5$ | sol. HCl 1 N |
| 7 | +935,6 | $8{,}6\ 10^4$ | sol. HCl 1 N |
| 8 | +912 | $5{,}1\ 10^5$ | sol. HCl 1 N |

## Interpretarea rezultatelor experimentale

Materialele ceramice supraconductoare, deşi obţinute pornind de la un amestec de oxizi, prezintă proprietăţi specifice mult diferite de cele ale oxizilor de bază, aceasta punînd semne de întrebare în ceea ce priveşte structura fizico-chimică a materialului obţinut.

Pornind de la aceste aspecte şi ţinînd cont de rezultatele experimentale sistematizate în tabelul 3, se remarcă faptul că materialele ceramice supraconductoare se caracterizează prin valori ale potenţialului de echilibru (în electrolitul utilizat) bine definite, valori ce devin, practic, constante după un timp de stabilizare a suprafeţei de pînă la 1800 s (fig. 2 şi 3).

Urmărind valorile potenţialelor staţionare pentru fiecare material oxidic, se constată o diferenţiere netă între valorile caracteristice oxizilor de bază şi cele ale materialelor ceramice. Acest fapt vine să confirme afirmaţia că materialele ceramice obţinute sînt compuşi chimici noi, cu structură caracteristică, deci, cu proprietăţi specifice. Valorile diferite ale potenţialelor de echilibru specifice fiecărui material oxidic supraconductor (fig. 3) trebuie să fie puse pe seama „istoriei" obţinerii acestor materiale şi a raportului de amestecare a oxizilor, aspecte care conduc la obţinerea unor materiale cu proprietăţi diferite.

Referitor la procesele care au loc la suprafaţa electrodului (materialului oxidic), cînd acesta este polarizat anodic, ţinîndu-se cont de *p*H-ul soluţiei de ionii prezenţi şi de potenţialele de descărcare caracteristice, se constată că are loc degajarea oxigenului conform reacţiei:

$$2\,H_2O - 4\,e^- \longrightarrow O_2 + 4\,H^+$$

Din curbele de polarizare obţinute se constată că, pentru toate probele, la o anumită valoare de potenţial, procesul de degajare a oxigenului intră sub control difuzional. Urmărind valorile curenţilor-limită de difuziune (tabelul 3), se observă că pe materialele oxidice supraconductoare viteza de degajare a oxigenului este cu mult mai mare decît pe oxizii de bază, densităţile curenţilor-limită de difuziune fiind cu pînă la trei ordine de mărime mai mari pe materialele supraconductoare. Aceste aspecte evidenţiază indirect o rezistenţă electrică cu mult mai mică la materialele ceramice supraconductoare, comparativ cu cea a oxizilor de bază (în condiţiile de lucru menţionate) în procesul de degajare a oxigenului pe materialele ceramice, diferenţele dintre valorile caracteristice curenţilor-limită de difuziune sînt determinate de structura fizico-chimică a compuşilor, aceasta evidenţiind încă o dată rolul hotărîtor al „istoriei" obţinerii probelor în stabilirea caracteristicilor acestor materiale.

Determinările experimentale realizate prin tehnica polarizării ciclice (fig. 6), prin alura curbelor obţinute, vin să confirme observaţia anterioară legată de stabilitatea suprafeţei oxidice atît pentru oxizii de bază, cît şi pentru materialele ceramice supraconductoare. Potenţialul staţionar la revenire, deşi deplasat în sens pozitiv cu pînă la 80 mV, datorită stării energetice ridicate imprimată prin polarizare,

revine la valoarea inițială (caracteristică) rapid, aceasta confirmînd încă o dată stabilitatea chimică ridicată a materialului obținut și faptul că acesta este un compus cu structură caracteristică și proprietăți bine definite.

## Concluzii

Comportarea electrochimică a materialelor ceramice supraconductoare de tipul $YBa_2Cu_3O_{6,5+\delta}$, polarizate anodic în mediu acid, este dependentă de structura fizico-chimică a acestora. Rezultatele experimentale obținute evidențiază că aceste materiale prezintă proprietăți caracteristice bine definite, care sînt direct dependente de „istoria" obținerii probelor; ceramica supraconductoare este un oxid nestoichiometric cu structură și proprietăți specifice.

**Bibliografie**


1. BEDNORZ, J. G. și MÜLLER, K. A., Z. Phys., **64**, nr. 2, 1986, p. 189.
2. ASHKENAZI, J. și KUPER, C. G., „Studies of high temperature superconductors", ed. Norlikar A.V.-NOVA Science Publishers Inc., New York 1989.
3. GARG, K. B., Phys. Stat. Sol. **147**, nr. 7, 1988, p. 343.
4. VIJH, A. K., „Electrochemistry of metals and semiconductors", Marcel Dekker Inc., New York, 1973.



**Intrat în redacție: 5.XII.1989**



# S.C.C.R.

## Societatea chimiștilor coloriști din România

S.C.C.R. este o organizație profesională, autonomă, neguvernamentală și apolitică, constituită la data de 18 iunie 1990. Societatea are personalitate juridică și are cont deschis în bancă.

Scopul S.C.C.R. este de a contribui la creșterea eficienței activității chimiștilor coloriști în vederea dezvoltării sintezei de coloranți și a produselor ajutătoare cît și a industriilor consumatoare a acestor produse, promovarea progresului tehnic și științific în unitățile productive, cercetare, proiectare și învățămînt din țara noastră.

Societatea va crea grupe și comisii de specialitate pe domeniile specifice, va organiza conferințe, simpozioane și cursuri de specializare.

Societatea sprijină și stimulează activitatea inventatorilor, inovatorilor și doctoranzilor pentru punerea în aplicare și protejarea conform legii a ideilor lor, prezintă și susține în fața forurilor legislative și guvernamentale punctul ei de vedere. Colaborează cu Academia Română, universități, politehnici, institute și școli tehnice, organe guvernamentale, organizații științifice, de standardizare și profesionale din țară și străinătate.

Societatea prin membrii săi acordă consultații și efectuează expertize tehnice de specialitate. De asemenea, pune la dispoziția membrilor săi fondul documentar de care dispune.

Societatea înființează și acordă anual premii pentru realizări tehnice deosebite ale membrilor săi și un premiu pentru cea mai bună lucrare studențească în domeniu.

Societatea se compune din membri de onoare MO, membri activi MA, membri corespondenți MC și membri fondatori MF.

Pot deveni membri ai S.C.C.R. persoane fizice care recunosc statutul Societății, fac cerere de aderare și sînt aprobate de Consiliul de Coordonare sau Adunarea Generală. Membri activi pot fi persoane care posedă un titlu de inginer, chimist, subinginer etc. și pot prezenta două propuneri scrise ale unor membri ai Societății.

Membri corespondenți pot fi studenți și alte persoane care se ocupă de domeniul Societății, fără a poseda un titlu academic.

Consiliul de coordonare al S.C.C.R. anunță pe această cale pe cei care doresc să facă parte din S.C.C.R. că pot lua legătura cu membrii Societății din București, la adresa: B-dul Theodor Pallady nr. 50, sector 3, telefon 30.72.37, telex 11849, telefax 30.40.62, sau prin filialele județene Brașov și Giurgiu.

**Consiliul de coordonare**

LIGIA STOICA
RODICA CĂTUNEANU
GHEORGHE FILIP
CRISTINA CURTEANU-TUFĂ

# Separarea recuperativă prin flotaţie a Mo din ape reziduale

C.Z.: 628.543:546.774

*Lucrarea urmăreşte stabilirea condiţiilor optime de separare prin flotaţie cu aer dizolvat a cantităţilor mici de Mo existent sub formă de $MoO_4^{2-}$ în apele reziduale, folosind ca suport $Fe(OH)_3$, iar drept colector, acetat de laurilamină (LA) şi romegal CM (R). S-au studiat: alegerea colectorului prin determinări de tensiune superficială şi potenţial cinetic, pH-ul optim de flotaţie, raportul $C_c/C_s$, concentraţia ionului $MoO_4^{2-}$, reproductibilitatea separării, prelucrarea recuperativă a spumei, interacţiunea colectorului cu speciile $Fe(OH)_3$; $MoO_4^{2-}$.*

*The paper establishes the optimum conditions of separation by flotation with dissolved air of the small amounts of Mo occuring in the form of $MoO_4^{2-}$ in residual waters, by using $Fe(OH)_3$ as carrier and laurylamine acetate (LA) and romegal (R) as collector. The authors studied the choice of collector by determinations of superficial tensions and kinetic potential, the optimum pH of flotation, the $C_c/C_s$, the concentration of the $MoO_4^{2-}$, the reproductibility of separation, the recoverable processing of the foam and the interaction of the collector with the $Fe(OH)_3$ and $MoO_4^{2-}$ species.*

*Работа имеет целью установление оптимальных условий отделения, при помощи флотации растворенным воздухом, небольших количеств Мо существующего в виде $MoO_4^{2-}$ в сточных водах, с использованием в качестве носителя $Fe(OH)_3$, а в качестве коллектора ацетата лауриламина (ЛА) и ромегала КМ (Р). Изучались: выбор коллектора при помощи определения поверхностного натяжения и кинетического потенциала, оптимальный pH флотации, соотношение $C_c/C_s$, концентрация иона $MoO_4^{2-}$, воспроизводимость отделения, переработка пены с рекуперацией, взаимодействие коллектора со специиями $Fe(OH)_3$; $MoO_4^{2-}$.*

Molibdenul este un metal deficitar, cu multiple utilizări în stare metalică şi sub formă de compuşi. Întrucît minereurile care se prelucrează în scopul obţinerii molibdenului au un conţinut de metal de 0,01—0,04 % s-a studiat posibilitatea separării recuperative a Mo, existent sub formă de molibdat, din ape reziduale.

Literatura de specialitate menţionează unele rezultate privind aplicarea metodelor: precipitare urmată de decantare, coprecipitare, precum şi extracţie sau schimb ionic, care s-au dovedit neeficiente în cazul separării cantităţilor mici de Mo.

În condiţiile vehiculării unor debite mari de apă ~8000 m³/24 h, cu un conţinut în ioni $MoO_4^{2-}$ de 10—150 mg/l, s-au obţinut rezultate bune prin aplicarea flotaţiei, ca metodă de separare recuperativă, metodă caracterizată prin simplitate, economicitate şi rapiditate.

Flotaţia este procesul de separare-concentrare prin care materialele aflate în suspensie sau emulsie se ridică la suprafaţa lichidului, prin intermediul fazei mobile reprezentate de bulele de gaz [1—4].

În procesul de separare prin flotaţie, un rol determinant îl au proprietăţile interfaţelor din sistem, în scopul asigurării condiţiilor de formare a unor specii superficial active insolubile între coligand şi colector [3—5].

Luîndu-se în considerare forma de existenţă a Mo în apele reziduale ca ion $MoO_4^{2-}$, precum şi domeniul de concentraţii 10—150 mg/l, în cercetarea efectuată s-a experimentat flotaţia cu aer dizolvat pe suport adsorbant de $Fe(OH)_3$, cunoscîndu-se din literatură proprietăţile chimice ale acestei specii.

Regimul de reactivi ales trebuie să asigure formarea speciilor insolubile cu calităţi adsorbante, în scopul antrenării ionului $MoO_4^{2-}$ şi al concentrării lui la suprafaţa lichidului sub forma unei spume dense.

Conf. dr. ing. LIGIA STOICA şi dr. ing. RODICA CĂTUNEANU Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.
Ing. GHEORGHE FILIP, C.C.M.R. — Bucureşti.
Ing. CRISTINA CURTEANU-TUFĂ, Întreprinderea „Electrofar" — Bucureşti.

## Partea experimentală

În vederea stabilirii condiţiilor optime de separare prin flotaţie a speciilor $MoO_4^{2-}$, prima etapă a cercetării s-a efectuat pe soluţii sintetice cu conţinut în $MoO_4^{2-}$ de 10—150 mg/l.

Condiţiile stabilite pe soluţii sintetice s-au reprodus apoi pe probe de ape reziduale cu 10—100 mg $MoO_4^{2-}$/l. S-au folosit:

— $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ de calitate p.a., din care s-a preparat o soluţie cu concentraţia de 15 g $MoO_4^{2-}$/l şi, în continuare, soluţii de lucru cu concentraţia de 10—150 mg $MoO_4^{2-}$/l;

— $FeCl_3$ soluţie 5% pentru formarea suportului adsorbant de tip $Fe(OH)_3$;

— soluţii de colector: acetat de lauril amină (L.A.) şi romegal CM (R) de concentraţie 2%;

— soluţie de NaOH 5N ca reactiv precipitant al suportului şi regulator de *p*H.

Controlul *p*H înainte şi după flotaţie s-a efectuat cu un *p*H-metru MV 85.

Determinarea tensiunii superficiale a colectorului s-a efectuat prin metoda stalagmometrică [6], iar determinarea potenţialului electrocinetic prin macroelectroforeză, folosind aparatul Bourton [7].

Conţinutul în Mo din proba iniţială şi flotată s-a stabilit prin metoda spectrofotometrică cu $NH_4SCN$ [5].

Instalaţia de laborator pentru flotaţia cu aer dizolvat a fost descrisă într-o lucrare anterioară [8] şi prezintă punct de prelevare a probelor pentru determinarea conţinutului în ioni $MoO_4^{2-}$ după flotaţie şi posibilitatea colectării spumei.

## Modul de lucru

Soluţia apoasă, cu un conţinut de $MoO_4^{2-}$ cuprins între 10 şi 150 mg/l, se tratează sub agitare, succesiv, cu soluţie de Fe(III), regulator de *p*H, colector şi se introduce în celula de flotaţie. Se diluează proba cu apă presurizată în prealabil la 4 atm, la volum determinat: $V_{probă} : V_{apă}$.

După 10 min de staţionare în celula de flotaţie, se prelevează probă pentru determinarea concentraţiei ionului $MoO_4^{2-}$ în soluţia flotată. Randamentul de separare $R(\%)$ se calculează cu relaţia cunoscută [9].

## Alegerea colectorului

Pentru alegerea unui colector adecvat, ţinîndu-se seamă de sarcina negativă a suportului adsorbant la *p*H = 4, s-a trasat izoterma tensiunii superficiale pentru colectorii cationici acetat de lauril amină (LA) şi Romegal CM (R), izotermă ce atestă calităţile lor tensioactive, conferindu-le funcţiunea de colector (fig. 1).

Pentru obţinerea de informaţii suplimentare asupra funcţiei colectoare faţă de speciile din sistem, precum şi pentru prestabilirea *p*H optim de flotaţie, s-au efectuat determinări de potenţial electrocinetic la diferite rapoarte molare Mo:Fe pe domeniul de valori ale *p*H de 4—12, pentru următoarele sisteme:

a — pentru suportul adsorbant $Fe(OH)_3$ în absenţa colectorului (fig. 2);

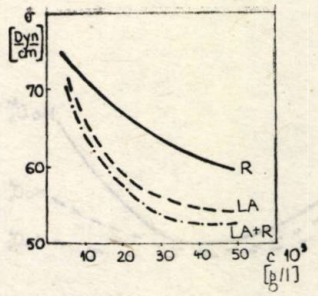



Fig. 1. Variaţia tensiunii superficiale cu concentraţia colectorului

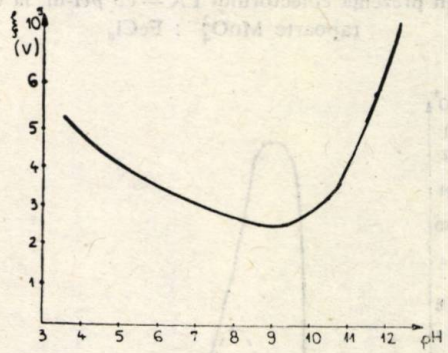



Fig. 2. Variaţia potenţialului electrocinetic al $Fe(OH)_3$ cu *p*H-ul

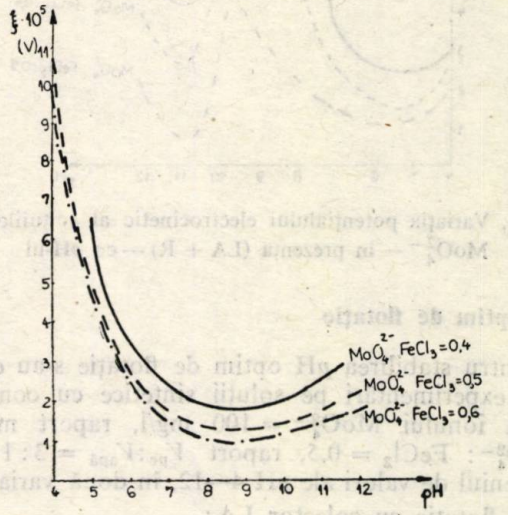



Fig. 3. Variaţia potenţialului electrocinetic al soluţiilor cu $MoO_4^{2-}$ — în absenţa colectorului — cu *p*H-ul, la diferite rapoarte $MoO_4^{2-} : FeCl_3$

b — pentru suportul adsorbant în prezenţa ionului $MoO_4^{2-}$ şi în absenţa colectorului (fig. 3);

c — pentru suportul adsorbant în prezenţa ionului $MoO_4^{2-}$ şi a colectorului LA (fig. 4);

d — pentru suportul adsorbant în prezenţa ionului $MoO_4^{2-}$ şi a colectorului (LA+R) (fig. 5).

Din examinarea variaţiei potenţialului electrocinetic cu *p*H, rezultă valori minime la *p*H = 4—5, în cazul ambilor colectori, la *p*H = 8—9, în cazul colectorului LA şi la *p*H = 11, în cazul colectorului (LA+R). Se observă, totodată, un efect sinergic în cazul soluţiei (LA+R), reflectat printr-o scădere mai accentuată a potenţialului electrocinetic la *p*H = 11 (fig. 5).

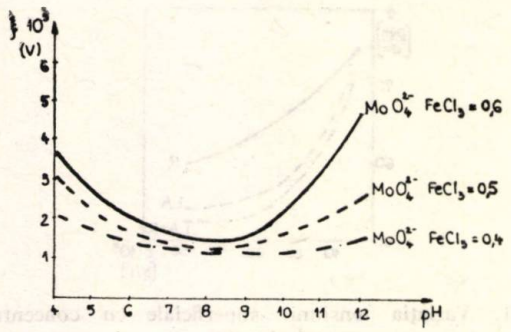



Fig. 4. Variaţia potenţialului electrocinetic al soluţiilor cu MoO° — în prezenţa colectorului LA — cu *p*H-ul, la diferite rapoarte $MoO_4^{2-}$ : $FeCl_3$

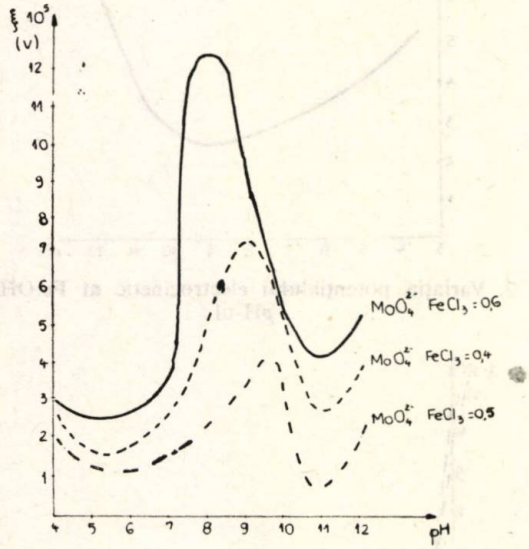



Fig. 5. Variaţia potenţialului electrocinetic al solţuiilor cu $MoO_4^{2-}$ — în prezenţa (LA + R) — cu *p*H-ul

## pH optim de flotaţie

Pentru stabilirea *p*H optim de flotaţie s-au efectuat experimentări pe soluţii sintetice cu concentraţia ionului $MoO_4^{2-}$ = 100 mg/l, raport molar $MoO_4^{2-}$ : $FeCl_3$ = 0,5, raport $V_{pr}:V_{apă}$ = 3 : 1 pe domeniul de valori ale *p*H 4—12, în două variante:

I) flotaţie cu colector LA;

II) flotaţie cu colector (LA+R).

Rezultatele obţinute sînt prezentate în figurile 6 şi 7, evidenţiind o bună corelare între randamentele maxime de separare şi valorile minime ale potenţialului electrocinetic.

Randamentele de separare mai mari de 87% corespund valorilor *p*H = 4 şi 8,5 pentru varianta I şi *p*H = 4 şi 11 pentru varianta II. Întrucît soluţiile reziduale impurificate cu ioni $MoO_4^{2-}$ sînt alcaline, s-a optat pentru *p*H optim = 9, în varianta I şi *p*H optim = 11, în varianta II.

## Consumul optim de colector

Pentru determinarea consumului optim de colector, s-a efectuat separarea prin flotaţie a ionului $MoO_4^{2-}$ menţinînd constante $C_o$ = 100 mg $MoO_4^{2-}$/l,

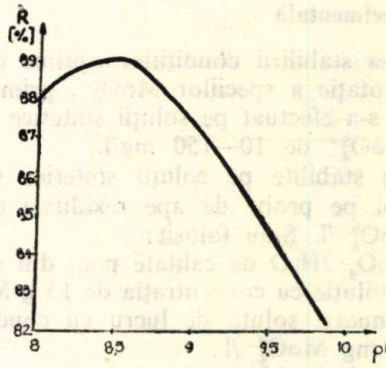



Fig. 6. Variaţia randamentului de separare a $MoO_4^{2-}$ cu *p*H-ul, pentru 0,2 g/l $FeCl_3$

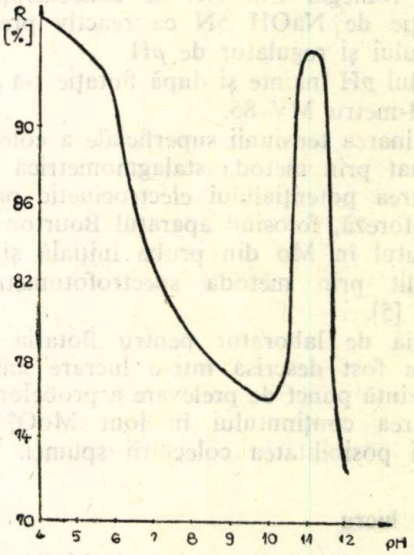



Fig. 7. Variaţia randamentului de separare a $MoO_4^{2-}$ cu *p*H-ul, pentru 0,3 g/l $FeCl_3$

*p*H optim, raport *V*pr:*V*apă la diferite valori ale raportului $C_c/C_s$. Rezultatele obţinute sînt prezentate în figurile 8 şi 9 şi demonstrează faptul că randamente ridicate se obţin la un raport molar $C_c/C_s$ de 0,36 g/l soluţie în varianta I (fig. 8) şi la un raport molar $C_c/C_s$ de 0,06 în varianta II (fig. 9).

## Concentraţia ionului $MoO_4^{2-}$

Pentru a verifica posibilitatea separării speciilor $MoO_4^{2-}$ pe domeniul de valori cuprinse între 10 şi 150 mg/l, s-au efectuat experimentări, menţinîndu-se constante: *p*H optim, raportul optim $C_c/C_s$, $V_{pr}:V_{apă}$.

Rezultatele sînt prezentate în tabelele 1 şi 2, care atestă că, o dată cu scăderea concentraţiei ionului molibdat, scad şi randanentele de separare, în cazul menţinerii concentraţiei $FeCl_3$ la valorile raportului molar $MoO_4^{2-}$:Fe(I II) = 0,5. Pentru creşterea randamentelor de separare, se impune o concentraţie a reactivilor adsorbanţi astfel încît solul de $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ să se poată aglomera şi separa prin flotaţie.

**Tabelul 1**

| Nr. det. | pH | Co, mg/l | $FeCl_3$ | | LA | | $C_t$ | R |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $cm^3/V$ | g/l | $cm^3/V_{pr}$ | g/l | mg/l | % |
| 1 | 8,9 | 100 | 1 | 0,25 | 0,1 | $10^{-2}$ | 16,5 | 83,5 |
| 2 | 9 | 75 | 0,8 | 0,2 | 0,1 | $10^{-2}$ | 11 | 85 |
| 3 | 9,1 | 50 | 0,7 | 0,175 | 0,1 | $10^{-2}$ | 7 | 86 |
| 4 | 9 | 25 | 0,6 | 0,15 | 0,1 | $10^{-2}$ | 6,5 | 74 |
| 5 | 8,9 | 15 | 0,5 | 0,125 | 0,1 | $10^{-2}$ | 4,5 | 70 |
| 6 | 9,1 | 10 | 0,5 | 0,125 | 0,1 | $10^{-2}$ | 4 | 60 |
| 7 | 9 | 5 | 0,5 | 0,125 | 0,1 | $10^{-2}$ | 2,5 | 50 |

**Tabelul 2**

| Nr. det. | pH | $C_0$, mg/l | $FeCl_3$ | | LA + R | | $C_t$, mg/l | R, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $cm^3/V_{pr}$ | g/l | $cm^3/V_{pr}$ | g/l | | |
| 1 | 10,8 | 10 | 0,7 | 0,11 | 0,45 | $3 \cdot 10^{-2}$ | 1,985 | 80,15 |
| 2 | 9 | 50 | 0,9 | 0,15 | 0,45 | $3 \cdot 10^{-2}$ | 9,5 | 81 |
| 3 | 10,9 | 70 | 1,2 | 0,2 | 0,45 | $3 \cdot 10^{-2}$ | 12,75 | 81,7 |
| 4 | 9,5 | 100 | 1,4 | 0,23 | 0,45 | $3 \cdot 10^{-2}$ | 12,5 | 87,5 |
| 5 | 11 | 150 | 1,8 | 0,3 | 0,45 | $3 \cdot 10^{-2}$ | 9,1 | 94 |

## Reproductibilitatea separării

S-a studiat reproductibilitatea separării ionului $MoO_4^{2-}$, prelucrînd statistic rezultatele separării prin flotaţie a 6 probe identice, cu $C_0$ = 150 mg/l, la condiţiile optime de *p*H, colector şi raport $V_{pr}:V_{apă}$.

**Tabelul 3**

| $C_t$, mg/l | $R_i$ | $R_i - \overline{R}$ | $(R_i - \overline{R})^2$ |
|---|---|---|---|
| 9,1 | 93,93 | 0,055 | $3,025 \cdot 10^{-3}$ |
| 9,2 | 93,86 | −0,015 | $2,25 \cdot 10^{-4}$ |
| 9,25 | 93,83 | −0,045 | $2,025 \cdot 10^{-3}$ |
| 9,4 | 93,73 | −0,145 | 0,021 |
| 9,15 | 93,9 | 0,025 | $6,25 \cdot 10^{-4}$ |
| 9 | 94 | 0,125 | 0,0156 |
| | $\sum = 563,5$ | | $\sum = 0,0425$ |

Calculele indică o reproductibilitate bună a separării, existînd 90 % şansa ca randamentul să fie cuprins între valorile 95 şi 99 %.

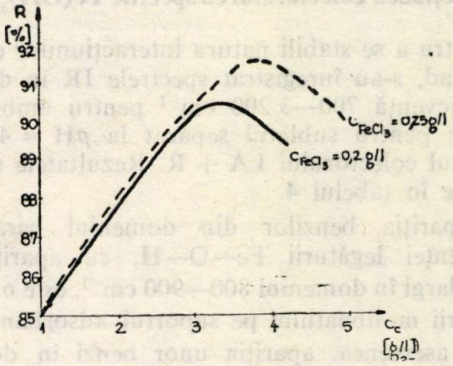



Fig. 8. Variaţia randamentului de separare a $MoO_4^{2-}$ cu concentraţia colectorului (LA)

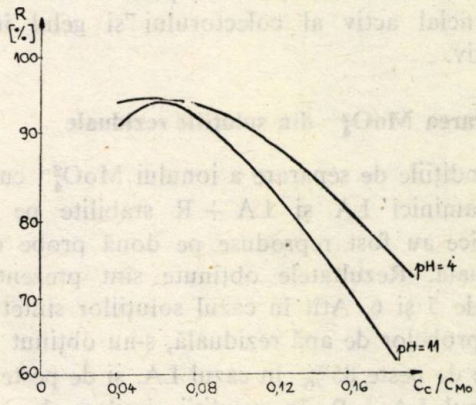



Fig. 9. Variaţia randamentului de separare a $MoO_4^{2-}$ cu raportul molar colector/molibden

## Prelucrarea recuperativă a spumei

Spuma rezultată în urma flotaţiei a şase probe, în condiţiile $C_0$ = 150 mg $MoO_4^{2-}$/l, raport molar $MoO_4^{2-}:FeCl_3$ = 0,5, $V_{pr}:V_{apă}$ = 3:1 la *p*H = 11, este preluată din celula de flotaţie şi centrifugată.

Nămolul centrifugat se tratează cu soluţie de $NH_4OH$ 12,5 % la cald şi apoi se filtrează. Supernatantul conţine specia $(NH_4)_2MoO_4$, în care molibdenul a fost concentrat conform randamentului de separare.

Prin această metodă de prelucrare s-a realizat separarea ionilor $MoO_4^{2-}$ din soluţie alcalină, cu o concentrare de ~300 de ori şi cu posibilitatea recirculării suportului adsorbant.

**Tabelul 4**

| Atribuire | Romegal | Laurilamină | Sublat $Fe_2O_3 \cdot xH_2O + MoO_4^{2-}$ (LA + R) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | *p*H = 4 | *p*H = 9 | *p*H = 11 |
| ν $MoO_4^{2-}$ | | | 750–900 (*i*, l) | 750–850 | |
| δ Fe–O–H | 1 050 (a, i) | 1 050 (a, i) | | 850–950 | 1 050 (s, l) |
| ν C–N | 1 100 | | | | |
| δ $CH_2$ | 1 320 (i) | 1 320 (i) | | | 1 320–1 350 (s, i) |
| δ HOH | 1 620 (m) | | 1 670 (m) | 1 610 (s) | 1 600 (um) |
| ν $\equiv N^+CH_3$ | 2 700 (s) | 2 300 (a, s) | 2 700 (um) | | |
| ν N–H | | | 2 350 (um) | 2 850 (um) | 2 700–3 200 (m, f, l) |
| ν OH | 2 900–3 200 | 3 100–3 200 | 3 100–3 200 (m, l) | 3 000–3 200 (m, l) | |

### Interacţiunea colectorului cu speciile $Fe(OH)_3$-$MoO_4^{2-}$

Pentru a se stabili natura interacţiunilor colector-coligand, s-au înregistrat spectrele IR în domeniul de frecvenţă 700—3 200 $cm^{-1}$ pentru ambii colectori şi pentru sublatul separat la $pH = 4, 9, 11$, în cazul colectorului LA + R. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 4.

Dispariţia benzilor din domeniul caracteristic frecvenţei legăturii Fe—O—H, cu apariţia unei benzi largi în domeniul 800—900 $cm^{-1}$, este o dovadă a fixării molibdatului pe suportul adsorbant.

De asemenea, apariţia unor benzi în domeniile caracteristice colectorilor, deplasate faţă de valorile pentru colectorii liberi, atestă formarea foarte probabilă a unei interacţiuni ion-pereche între cationul superficial activ al colectorului şi gelul încărcat negativ.

### Separarea $MoO_4^{2-}$ din soluţiile reziduale

Condiţiile de separare a ionului $MoO_4^{2-}$ cu colectori aminici LA şi LA + R stabilite pe soluţii sintetice au fost reproduse pe două probe de apă reziduală. Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelele 5 şi 6. Atît în cazul soluţiilor sintetice, cît şi al probelor de apă reziduală, s-au obţinut randamente de peste 85% , în cazul LA, şi de peste 90%, în cazul LA + R, în condiţii similare de concentraţie a componenţilor principali.

**Tabelul 5**

| Nr. det. | pH | $C_o$, mg/l | $FeCl_3$ | | LA + R | | $C_t$, mg/l | R, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $cm^3/V_{pr}$ | g/l | $cm^3/V_{pr}$ | g/l | | |
| 1 | 9,2 | 12 | 0,5 | $8 \cdot 10^{-2}$ | 0,12 | $10^{-2}$ | 1,5 | 88 |
| 2 | 9,2 | 12 | 0,5 | $8 \cdot 10^{-2}$ | 0,11 | $10^{-2}$ | 2 | 83 |
| 3 | 9,2 | 12 | 0,8 | 0,13 | 0,1 | $10^{-2}$ | 2 | 83 |
| 4 | 9,2 | 12 | 1 | 0,17 | 0,1 | $10^{-2}$ | 2 | 81,6 |
| 5 | 9,2 | 12 | 1 | 0,17 | 0,1 | $10^{-2}$ | 2,5 | 79,15 |

**Tabelul 6**

| Nr. det. | pH | $C_o$, mg/l | $FeCl_3$ | | LA + R | | $C_t$, mg/l | R, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $cm^3/V_{pr}$ | g/l | $cm/V_{pr}$ | g/l | | |
| 1 | 11 | 10 | 1,8 | 0,3 | 0,45 | $3 \cdot 10^{-2}$ | 1,7 | 83 |
| 2 | 11 | 10 | 2,25 | 0,375 | 0,45 | $3 \cdot 10^{-2}$ | 1,055 | 89,45 |
| 3 | 11 | 10 | 2 | 0,35 | 0,45 | $3 \cdot 10^{-2}$ | 0,87 | 91,3 |
| 4 | 11 | 10 | 2 | 0,33 | 0,45 | $3 \cdot 10^{-2}$ | 0,89 | 91,1 |
| 5 | 11 | 10 | 1,5 | 0,25 | 0,45 | $3 \cdot 10^{-2}$ | 1,87 | 81,3 |

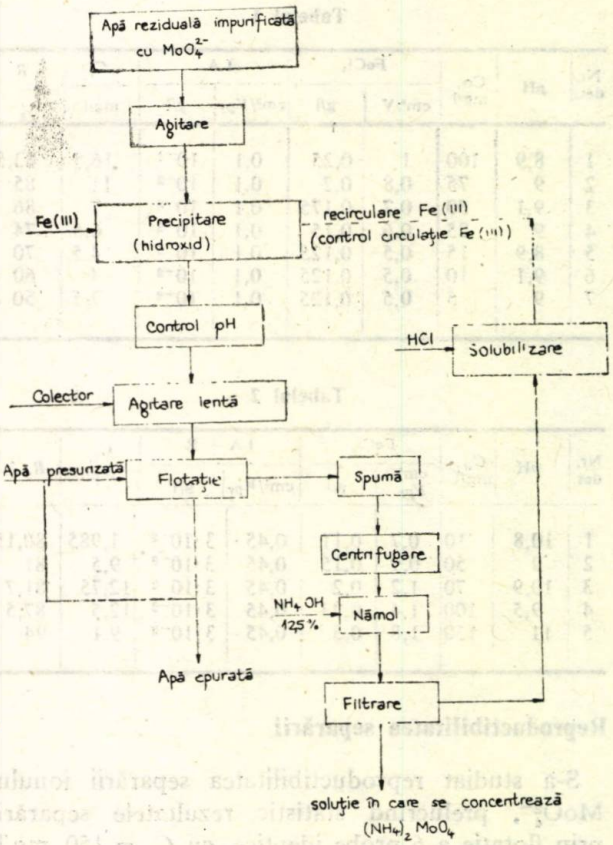



Fig. 10. Schemă tehnologică de separare recuperativă a ionului $MoO_3$ din apele reziduale

Pe baza rezultatelor obţinute în urma cercetărilor efectuate, s-a propus o schemă tehnologică de separare recuperativă prin flotaţie a Mo, sub formă de soluţie de $(NH_2)_2MoO_4$, cu recircularea suportului adsorbant, prezentată în figura 10.

În concluzie, studiul efectuat evidenţiază posibilitatea separării recuperative a cantităţilor mici de Mo din soluţii reziduale printr-un procedeu simplu şi economic.

**Bibliografie**


1. SEBBA, F., „Ion flotation Elseveyer", Pull Amsterdam, New York London, 1963.
2. LEMLICH, A. ş.a., „Addsubles methods" (monografic), Academic Press, London, 1972.
3. NEGULESCU, M., „Epurarea apelor reziduale industriale", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1968.
4. LEJA, I., „Surface Chemistry of froth flotation", 1983.
5. STOICA, L., Rev. Chim. (Bucureşti), nr. 11, 1988.
6. STEMBERG, S. ş.a., „Îndrumar de lucrări practice de chimie fizică", Inst. Politehnic Bucureşti.
7. MÎNDRU, I. şi CECĂREANU, „Chimia coloizilor şi suprafeţelor" Ed. Tehnică, Bucureşti, 1976.
8. STOICA, L. ş.a., Rev. Chim. (Bucureşti), nr. 10, 1982, p. 930.
9. CHARLOT, G., „Dosages absorptiométriques des élémentes minéraux", Paris, 1975.



Intrat în redacţie: 20.IV.1990

NICOLAE PARASCHIV

# O formă analitică a corelației grafice Gilliland destinată modelelor de conducere automată evoluată a proceselor de fracționare

C.Z.: 058.011.56:681.5.015

*Se prezintă o formă analitică a corelației grafice Gilliland destinată modelelor de conducere a proceselor de fracționare bazate pe determinarea parametrilor limitativi de operare. Sînt expuse considerentele ce au necesitat deducerea acestei forme cît și avantajele utilizării sale în cadrul modelelor de conducere.*

*This work presents an analytic form of the Gilliland graphic corelation for the process control models based on the operating limiting parameters determination. The reasons which led to the deduction of this form and the advantages of its use for the process control models are showen.*

*В труде описана аналитическая форма графической корреляции Гиллиланд, предназначенной моделям руководства перегонных процессов, которые основываются на определении ограничительных параметров оперирования. Одновременно выставлены и соображения, которые вызывали необходимость в дедукции этой формы, а также и выгоды ее использования в рамке руководственных моделей.*

Separarea prin fracționare reprezintă un proces frecvent întîlnit în industriile chimică și petrochimică, motiv pentru care constituie obiectul a numeroase investigații, atît în domeniul teoretic, cît și în cel practic al proiectării și realizării efective a instalațiilor.

În ultimii ani, dominați din punct de vedere economic de scumpirea accentuată a materiilor prime și energiei, cîștigă în importanță abordarea conducerii automate a proceselor energofage, între care fracționarea este cea mai reprezentativă.

În prezentul articol se prezintă un model destinat conducerii automate a proceselor de fracționare verificat industrial, ce conține o formă analitică originală a corelației grafice Gilliland.

## 1. Modele matematice ale proceselor utilizate în conducere

Cunoașterea modelului matematic, ca formă evoluată de exprimare a caracteristicilor funcționale ale unui proces, reprezintă o etapă strict necesară în elaborarea unei strategii de conducere a procesului respectiv. Rezolvarea unei probleme ce are ca obiect elaborarea unei soluții de conducere automată evoluată implică utilizarea a două tipuri de modele și anume:

— modele matematice destinate simulării (MMS);
— modele matematice destinate conducerii (MMC).

*Modelele destinate simulării* permit obținerea de informație privind comportarea procesului respectiv în condiții date. Avînd în vedere precizia deosebită ce se pretinde MMS, la elaborarea lor trebuie evitate pe cît posibil ipotezele simplificatoare și idealizările.

Pentru un proces de fracționare, elaborarea unui MMS presupune, printre altele, utilizarea: bilanțurilor materiale și energetice, a ecuațiilor de echilibru, a eficacității coloanei precum și a regimurilor tranzitorii generate de procesele hidrodinamice și transferurile de masă și energie. Între variabilele independente asociate unui MMS pot figura: parametrii fluxurilor de alimentare și ai agenților termici, sarcinile aparatelor de schimb de căldură, debitele de produse extrase din coloană, urmînd ca prin soluționarea modelului să se obțină profilele de concentrații, temperaturi, debite de vapori și lichid de-a lungul coloanei.

Dr. ing. NICOLAE PARASCHIV, Institutul de Petrol și Gaze — Ploiești; Facultatea Tehnologia Petrolului și Petrochimie.

Din punctul de vedere al conducerii proceselor de fracţionare, utilitatea MMS rezidă în posibilitatea utilizării acestora la acordarea MMC în jurul unui punct mediu de operare a procesului.

Un exemplu de MMS bine pus la punct şi larg utilizat îl reprezintă cel bazat pe algoritmul Wang-Henke, soluţionat prin metoda matricei tridiagonale şi implementat de sistemul de programe RDIST [12].

*Modelele destinate conducerii* utilizează de regulă mărimi ce caracterizează global coloana de fracţionare, cum ar fi: distribuţia componentelor între vîrf şi bază, parametrii limitativi de operare, factorii de separare şi recuperare a unui produs etc.

Aceste modele prezintă două caracteristici importante şi anume:

— sînt relativ simple datorită resurselor limitate ale echipamentelor de conducere care trebuie să lucreze în timp real;

— deşi simple, utilizarea acestora în conducerea automată permite obţinerea unor performanţe net superioare celor obţinute cu mijloacele automatizării convenţionale.

Avînd în vedere simplitatea MMC, acestea sînt în general valabile într-un domeniu relativ îngust în jurul unui punct mediu de operare a procesului. Pentru asigurarea compatibilităţii între model şi proces şi în alte puncte este necesară operaţia de acordare, realizată prin modificarea corespunzătoare a valorilor unor parametri din structura MMC, pe baza unor date obţinute din simularea sau din funcţionarea curentă a coloanei de fracţionare.

## 2. MMC bazat pe determinarea parametrilor limitativi de operare

În continuare, se va prezenta un MMC bazat pe determinarea parametrilor limitativi de operare $R_{min}$ şi $N_{min}$. Modelul este valabil pentru o coloană de tipul celei din figura 1, cu o singură alimentare şi fără fracţii laterale.

Pentru amestecurile multicomponente caracterizate de variaţii neimportante ale volatilităţilor relative ale componentelor în lungul coloanei, $N_{min}$ se poate determina cu relaţia Fenske-Underwood [3]:

$$N_{min} = \frac{\lg (x_{Du}/x_{Dg}) - \lg (x_{Bu}/x_{Bg})}{\lg \alpha_{u/g}} \quad (1)$$

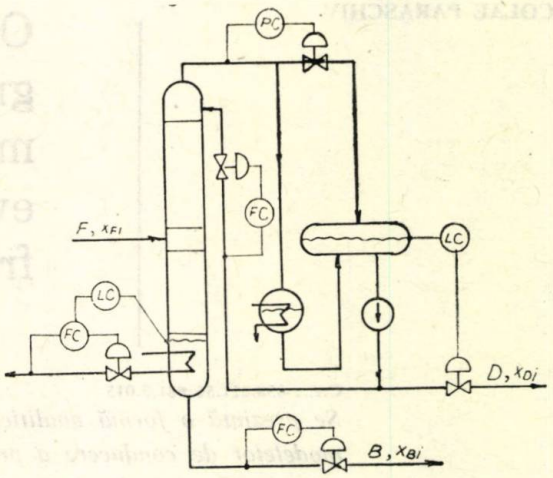



Fig. 1. Structura unei coloane de fracţionare a unui amestec multicomponent, fără fracţii laterale, împreună cu sistemele de reglare automată de bază.

Dacă volatilităţile relative $\alpha_i$ variază semnificativ în lungul coloanei, rezultate corespunzătoare se pot obţine determinînd $N_{min}$ cu relaţia Winn [13].

Determinarea raţiei minime de reflux, tot pentru ipoteza $\alpha_i$ constant, dar şi pentru $L_i$ şi $V_i$ constant, se poate face prin metoda Underwood [14], ce presupune soluţionarea sistemului de ecuaţii:

$$\sum_{i=1}^{n} x_{Fi}\alpha_i/(\alpha_i - \theta) = 1 - q; \quad (2)$$

$$\sum_{i=1}^{n} x_{Di}\alpha_i(\alpha_i - \theta) = 1 + R_{min}. \quad (3)$$

Cazurile în care volatilităţile relative $\alpha_i$ prezintă variaţii se rezolvă apelînd la una din metodele prezentate în [13].

Legătura între parametrii limitativi şi cei efectivi de operare se realizează cu ajutorul unor corelaţii, între care, cea mai cunoscută este corelaţia grafică Gilliland [4], ce necesită însă o transpunere analitică.

Relaţiile menţionate se completează cu ecuaţii de bilanţ material total şi pe component:

$$F = D + B; \quad (4)$$

$$FxFi = Bx_{Bi} + Dx_{Di}, \quad (5)$$

care, împreună cu relaţia de definire a raţiei de reflux:

$$R = L/D, \quad (6)$$

permit determinarea valorilor staţionare ale mărimilor de comandă, necesare asigurării calităţilor impuse pentru produsele separate.

Modelul prezentat poate fi utilizat la reglarea după perturbaţie [7], ca nivel superior reglării convenţionale după abatere, foarte avantajoasă în cazul proceselor cu inerţie mare, aşa cum sînt şi cele de funcţionare.

În cazul în care automatizarea convenţională conţine structura *L—B* [11], relaţiile prezentate permit determinarea valorilor staţionare pentru mărimile

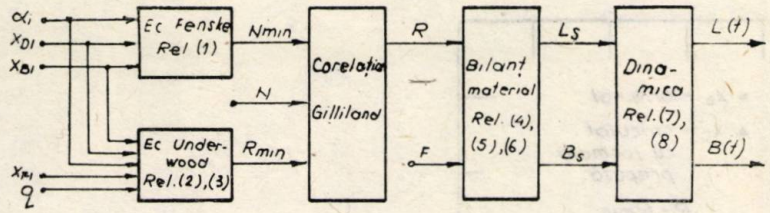



Fig. 2. Structura MMC bazat pe determinarea parametrilor limitativi de operare.

$L$ şi $B$. Modelul reprezentat de relaţiile (1)÷(6) se completează cu ecuaţiile asociate dinamicii procesului:

$$a_B \frac{dB}{dt} + B = B_s(t - \tau_B); \tag{7}$$

$$a_L \frac{dL}{dt} + L = L_s(t - \tau_L), \tag{8}$$

din a căror soluţionare rezultă valorile curente ale mărimilor de comandă. În relaţiile (7) şi (8), valorile constantelor de timp şi ale timpilor morţi pe cele două canale sînt dictate în primul rînd de fenomenele hidrodinamice ce au loc în coloană.

În figura 2 se prezintă sintetic structura MMC bazat pe determinarea parametrilor limitativi de operare. După cum se observă, între mărimile de intrare figurează, în afara celor ce pot fi măsurate, volatilităţile relative $\alpha_i$ şi numărul de echilibre teoretice $N$. Aceste mărimi servesc la acordarea MMC, iar valorile lor, pentru un punct de funcţionare, se obţin prin simularea procesului.

A. *O formă analitică a corelaţiei grafice Gilliland destinată MMC*

Aşa cum s-a arătat, utilizarea corelaţiei grafice Gilliland în cadrul unui MMC necesită transpunerea sa într-o formă analitică. Aceasta trebuie să permită o integrare uşoară în model, să nu introducă paşi suplimentari în model (cum ar fi rezolvarea de ecuaţii) şi, dacă este posibil, să nu conţină funcţii ce necesită din partea sistemului de conducere o durată lungă de evaluare.

În literatură sînt citate numeroase încercări de transpunere analitică a corelaţiei Gilliland, între care, cele mai cunoscute sînt: Liddle [6], Van Winkle şi Todd [15], Molokanov şi colaboratorii [9], Eduljee [2], Chang [1]. Toate aceste exprimări analitice sînt de forma:

$$Y = f(X), \tag{9}$$

unde:

$$Y = (N - N_{min})/(N + 1); \tag{10}$$

$$X = (R - R_{min})/(R + 1), \tag{11}$$

şi corespund destinaţiei iniţiale a corelaţiei grafice şi anume „proiectarea rapidă", cînd raţia de reflux $R$ este cunoscută (impusă) şi se cere determinarea numărului de talere teoretice $N$.

În conducere, datorită utilizării directe sau indirecte a comenzii $L$, $N$ se cunoaşte şi se impune determinarea raţiei de reflux, ca o funcţie:

$$R = R(N, R_{min}, N_{min}), \tag{12}$$

fapt ce implică rezolvarea în raport cu necunoscuta $X$ a ecuaţiei neliniare (9), cu consecinţe negative în ceea ce priveşte conducerea în timp real a procesului. Pentru a se elimina neajunsul creat de soluţionarea acestei ecuaţii, s-a urmărit obţinerea unei forme analitice a corelaţiei grafice Gilliland destinată, în primul rînd, utilizării în cadrul MMC, respectiv a unei funcţii:

$$X = g(Y), \tag{13}$$

unde $X$ şi $Y$ păstrează semnificaţiile din relaţiile (10) şi (11).

Din motive ce ţin de limitările impuse de prelucrarea în timp real, s-a căutat pentru funcţia $g$ o exprimare polinomială, respectiv, pentru $X$, forma:

$$X = \sum_{k=1}^{m} c_k g_k(Y), \tag{14}$$

unde $c_k$ sînt coeficienţi, iar $g_k$, funcţii polinomiale convenabile de $Y$.

Determinarea coeficienţilor $c_k$, $k = \overline{1,m}$ se face prin metoda celor mai mici pătrate, care duce la minimizarea unei expresii de tipul:

$$E = \sum_{i=1}^{p} \left[ X_i - \sum_{k=1}^{m} c_k g_k(Y_i) \right]^2, \tag{15}$$

în raport cu variabilele $c_k$, unde $p$ reprezintă numărul punctelor experimentale. Minimizarea expresiei $E$ duce la rezolvarea următorului sistem algebric liniar:

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1m} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2m} \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ a_{p1} & a_{p2} & \dots & a_{pm} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \cdot \\ c_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \cdot \\ b_m \end{bmatrix}, \tag{16}$$

în care:

$$a_{rq} = \sum_{i=1}^{p} g_r(Y_i) \cdot g_q(Y_i), \tag{17}$$

$$b_q = \sum_{i=1}^{p} X_i \cdot g_q(Y_i), r,q = \overline{1,m}. \tag{18}$$

Apare evident faptul că funcţia $g$ este cu atît mai precisă, cu cît conţine mai mulţi termeni, însă, pe de altă parte, o complexitate ridicată a funcţiei prezintă consecinţe negative în ceea ce priveşte durata de evaluare. În urma analizei mai multor variante pentru funcţia $g$, a rezultat $m = 5$, iar pentru funcţiile $g_k$ şi coeficienţii $c_k$, formele şi valorile prezentate în tabelul 1.

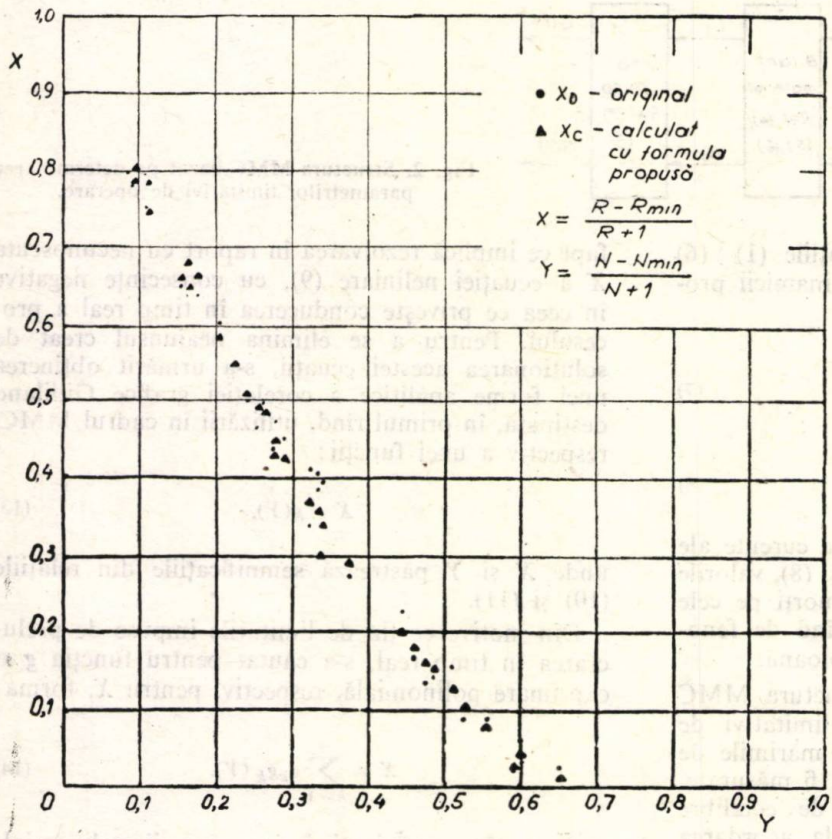



Fig. 3. Reprezentarea grafică a datelor $X$ și $Y$, originale și calculate.

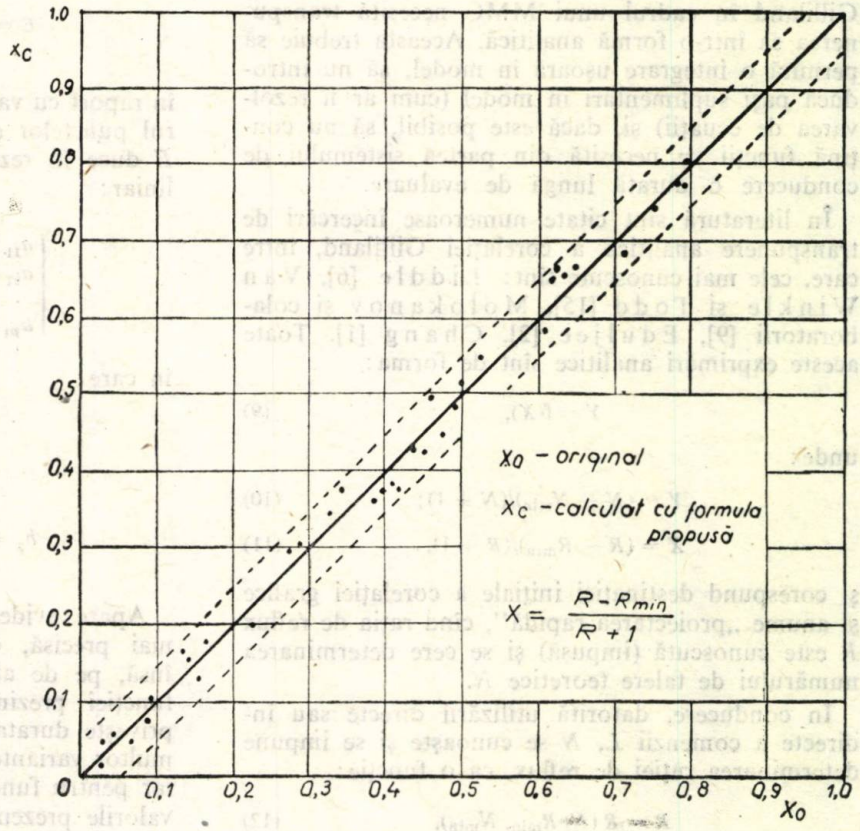



Fig. 4. Dispunerea valorilor calculate cu relația (19) în raport cu cele originale.

**Tabelul 1**

FORMELE FUNCȚIILOR $g_k$ ȘI VALORILE COEFICIENȚILOR $c_k$

| $k$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| $g_k$ | 1 | $Y$ | $Y^{-1}$ | $Y^{-2}$ | $Y^2$ |
| $c_k$ | 1,232 | −3,041 | −0,025 | $7,375 \cdot 10^{-4}$ | 1,887 |

Cu datele din acest tabel, se obține următoarea formă analitică a corelației:

$$X = 1,232 - 3,041 \cdot Y - 0,025 \cdot Y^{-1} + 7,375 \cdot 10^{-4} Y^{-2} + \\ + 1,887\, Y^2. \qquad (19)$$

În tabelul 2 se prezintă, comparativ, valorile originale $X_0$ alături de cele obținute cu relația (19) notate cu $X_c$, împreună cu abaterile absolute $|X_d|$, iar în figura 3, punctele originale Gilliland împreună cu cele obținute cu ajutorul relației (19).

Așa cum rezultă din tabelul 2 și din figura 4, unde se prezintă dispunerea punctelor $X_c$ față de cele originale $X_0$, abaterea absolută se situează între limitele 0,001 și 0,05. În urma prelucrării pe cale statistică a rezultatelor regresiei, s-au obținut, pentru dispersia de adecvanță și abaterea medie standard, valorile $8,43 \cdot 10^{-4}$, respectiv, 0,029, ce indică o bună corelare între valorile calculate pentru variabila $X$ și cele originale [5].

Întrucît, după cunoștințele autorului nu sînt citate și alte forme analitice ale corelației grafice Gilliland destinate MMC, adecvanța formei propuse se va analiza comparînd rezultatele obținute prin aplicarea relațiilor (1)—(6) și utilizarea relației (19), cu cele obținute prin utilizarea unei alte forme analitice ce presupune rezolvarea unei ecuații de tipul (9). Astfel, în tabelul 3 se prezintă valorile comenzii $L$, determinate pentru un amestec propenă—propan, rezultate din MMC ce utilizează forma propusă a corelației, împreună cu cele obținute prin înglobarea în MMC a formei analitice Eduljee, apreciată ca una din cele mai exacte exprimări analitice ale corelației grafice Gilliland [13].

**Tabelul 3**

VALORILE COMENZII $L$ REZULTATE DIN MMC CE UTILIZEAZĂ FORMA EDULJEE ($E$) RESPECTIV PROPUSĂ ($P$) A CORELAȚIEI GRAFICE GILLILAND

| $F$, m³/h | $x_F$, fr. mol. | $x_D$, fr. mol | $x_B$, fr. mol. | Corelație | $L$, m³/h |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 0,62 | 0,91 | 0,03 | $E$ | 107,94 |
| | | | | $P$ | 106,99 |
| 12 | 0,62 | 0,91 | 0,03 | $E$ | 129,52 |
| | | | | $P$ | 128,39 |
| 14 | 0,62 | 0,91 | 0,03 | $E$ | 151,11 |
| | | | | $P$ | 149,79 |
| 15 | 0,62 | 0,91 | 0,03 | $E$ | 161,91 |
| | | | | $P$ | 160,49 |

Din analiza datelor cuprinse în acest tabel, rezultă o eroare maximă relativă sub 1%, inferioară erorilor curente ale elementelor ce compun sistemele de măsurat și reglare automată din instalațiile industriale. Avînd în vedere cele menționate, se poate aprecia că, prin utilizarea formei analitice propuse corelației grafice Gilliland, se obțin rezultate, cel puțin la fel de bune, însă cu un efort de calcul mult mai mic decît ar presupune înglobarea în MMC a unei forme analitice existente.

## 3. Concluzii

În articol se evidențiază necesitatea existenței unor forme analitice ale corelației grafice Gilliland, ușor de utilizat în MMC, bazate pe determinarea parametrilor limitativi de operare a coloanelor de fracționare.

Expresia analitică determinată permite micșorarea efortului de calcul și, implicit, a duratei acestuia la generarea comenzilor în cadrul MMC.

**Tabelul 2**

VALORILE ORIGINALE CALCULATE ȘI ABATERILE VARIABILE $X$

| $X_0$ | $X_c$ | $X_d$ | $X_0$ | $X_c$ | $X_d$ | $X_0$ | $X_c$ | $X_d$ | $X_0$ | $X_c$ | $X_d$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,024 | 0,014 | 0,010 | 0,225 | 0,199 | 0,026 | 0,450 | 0,425 | 0,025 | 0,650 | 0,666 | 0,016 |
| 0,028 | 0,046 | 0,018 | 0,274 | 0,294 | 0,020 | 0,461 | 0,494 | 0,033 | 0,650 | 0,649 | 0,001 |
| 0,047 | 0,055 | 0,007 | 0,286 | 0,304 | 0,018 | 0,473 | 0,445 | 0,028 | 0,715 | 0,685 | 0,030 |
| 0,063 | 0,046 | 0,017 | 0,325 | 0,346 | 0,021 | 0,490 | 0,487 | 0,003 | 0,750 | 0,751 | 0,001 |
| 0,087 | 0,082 | 0,005 | 0,340 | 0,376 | 0,036 | 0,500 | 0,514 | 0,014 | 0,780 | 0,781 | 0,001 |
| 0,091 | 0,108 | 0,017 | 0,386 | 0,360 | 0,026 | 0,525 | 0,550 | 0,025 | 0,789 | 0,770 | 0,019 |
| 0,134 | 0,165 | 0,031 | 0,397 | 0,348 | 0,049 | 0,609 | 0,583 | 0,026 | 0,795 | 0,802 | 0,007 |
| 0,140 | 0,154 | 0,014 | 0,407 | 0,359 | 0,048 | 0,620 | 0,651 | 0,031 | — | — | — |
| 0,156 | 0,129 | 0,027 | 0,411 | 0,376 | 0,038 | 0,625 | 0,664 | 0,019 | — | — | — |
| 0,167 | 0,180 | 0,013 | 0,436 | 0,437 | 0,001 | 0,634 | 0,651 | 0,017 | — | — | — |

Eficienţa acestei forme analitice trebuie analizată în contextul mai larg al implementării unor noi strategii de conducere a proceselor de fracţionare [10]. Astfel, primele rezultate ale implementării soluţiei de conducere bazate pe MMC prezentate în acest articol, la o coloană de separare propen—propan dintr-o instalaţie de cracare catalitică au permis estimarea creşterii beneficiului anual cu 1,5—2%, ca urmare a unei recuperări superioare a propenei şi reducerii consumurilor energetice.

**Notaţii**

$a$ — constantă de timp
$B$ — debitul produsului de bază
$D$ — debitul produsului de vîrf
$F$ — debitul alimentării
$L$ — debitul de reflux
$N$ — numărul de echilibre (talere) teoretice
$R$ — raţia de reflux
$x$ — concentraţie
$q$ — condiţia termică a alimentării
$t$ — timpul
$\alpha$ — volatilitatea relativă
$\theta$ — parametru în ecuaţia Underwood
$\tau$ — timpul mort

*Indicii inferiori*

B — bază
Bu — cheie uşor în bază
Bg — cheie greu din bază
D — distilat
Du — cheie uşor din distilat
Dg — cheie greu din distilat
F — alimentare
s — staţionar
u/g — cheie uşor faţă de cheie greu

**Bibliografie**


1. CHANG, H. Y., Hydroc. Proc., **10**, 1981, p. 146.
2. EDULJEE, W. E., Hydroc. Proc., **9**, 1975, p. 120.
3. FENSKE, M. R., Ind. Eng. Chem., **24**, 1932, p. 482.
4. GILLILAND, E. R., Ind. Eng. Chem., **32**, 1940, p. 1 220.
5. ILIESCU, D. şi VODĂ, V., Statistică şi toleranţe, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1977.
6. LIDDLE, C. J., Chem. Eng., **10**, 1968, p. 137.
7. MARINOIU, V., „Automatizarea proceselor petrochimice", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1979.
8. MARINOIU, V., PARASCHIV, N. şi PĂTRĂSCIOIU, CR., Rev. Chim., (Bucureşti) **11**, 1986, p. 990.
9. MOLOKANOV, IU. K. ş.a., Him. i tehnol. topliv i masel, **2**, 1971, p. 36.
10. PARASCHIV, N., „Echipamente şi programe de conducere optimală a proceselor de fracţionare", Teză de doctorat, IPG, Ploieşti, 1987.
11. SHINSKEY, G. F., „Distillation Control for Productivity and Energy Conservation", Mc. Graw Hill, New York, 1985.
12. STRĂTULĂ, C., MARINOIU, V., SORESCU, G., „Metode şi programe de calcul ale proceselor de distilare fracţionare şi absorbţie", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1976.
13. STRĂTULĂ, C., „Fracţionarea, principii şi metode de calcul", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1986.
14. UNDERWOOD, A. J. V., Chem. Eng. Progr., **44**, 1948, p. 603.
15. VAN WINKLE, M. şi TODD, G. W., Chem. Eng., **9**, 1971, p. 136.



**Intrat în redacţie: 4.X.1989**


# brevete

## PROCEDEU DE OBŢINERE A TRIMETACRILATULUI DE TRIMETILOLPROPAN

**Brevet RO nr. 96 799**

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a trimetacrilatului de trimetilpropan, care foloseşte trimetilolpropan n exces de 1—35% faţă de cantitatea stoichiometrică necesară, 0,6—6% raportat la acidul metacrilic, acid sulfuric drept catalizator, 0,2—0,4% faţă de amestecul de sinteză, fenotiazina ca inhibitor de polimerizare şi toluen 80—100% din cantitatea necesară eliminării apei de reacţie din sinteză sub formă de azeotrop apă toluen, aciditatea totală a produsului brut este neutralizată cu soluţie apoasă 5% bicarbonat de sodiu şi 5—10% clorură de sodiu, produsul neutralizat este spălat cu soluţie apoasă 10—15% clorură de sodiu în proporţie 1:1 în două etape, după care este supus distilării la o presiune de 200—300 torr.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— foloseşte o tehnologie simplă, cu număr mic de faze uşor de exploatat la sinteză, cît şi la fazele de separare;

— reduce riscul polimerizării prin utilizarea reactanţilor uşor polimerizabili (acidul metacrilic) în cantităţi minime;

— permite realizarea de conversii ridicate ale acidului metacrilic şi randamente globale de 95 . . . 98% în trimetacrilat de trimetilolpropan de concentraţie 87 . . . 93%.

Cerere de brevet nr.: 127 688
Data înregistrării: 2.04.87
Data publicării: 10.07.89
Int.Cl.[4] C07C69/54

Solicitant; Titular: Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice, Mediaş, judeţul Sibiu

## PROCEDEU DE RECUPERARE A METALELOR NEFEROASE DIN PIRITELE AURIFERE REZULTATE DIN PROCESUL DE CIANURAŢIE

**Brevet RO nr. 97 226**

Invenţia se referă la un procedeu de recuperare a metalelor neferoase din pirite aurifere rezultate din procesul de cianuraţie, prin condiţionare cu cărbune activ pentru reţinerea metalelor preţioase cu hipoclorit de sodiu sau bioxid de sulf şi, în final, cu perhidrol, pentru distrugerea cianurilor. În turbureala astfel condiţionată, se adiţionează reactivi de flotaţie: tiosulfat de sodiu 150 g/t, sulfat de cupru 100 g/t, amestec de xantan etilic şi izobutilic 100 g/t şi spumant AGF 250, 25 g/t şi apoi se supune flotaţiei timp de 60 min.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— se recuperează economic metalele neferoase, cît şi metalele nobile însoţitoare din piritele cianurate cu extracţii de 60—70%;

— se obţine o pirită curăţată de metale neferoase, fapt care uşurează prelucrarea ei în fabricile de acid sulfuric.

Cerere de brevet nr.: 127 598
Data înregistrării: 27.03.87
Data publicării: 27.06.89
Int.Cl[4].: C22B3/00; B03D1/02

Solicitant; Titular: Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică şi Proiectări pentru Minereuri Neferoase, Baia Mare

LUCIAN RUSNAC
RADU VLĂDEA

# Modificarea ariilor interfaciale gaz—lichid în reactoarele trifazice gaz—lichid—solid

C.Z.: 66.023.23:541.123.3

*Utilizarea promotorilor statici de amestecare în reactoarele trifazice gaz-lichid-solid a condus la mărirea considerabilă a ariilor interfaciale gaz-lichid, comparativ cu reactorul cu barbotare. Datele hidrodinamice au fost confirmate pe un reactor de hidrogenare a uleiurilor vegetale.*

*The use of static mixers in gas-liquid-solid reactors leads to a signifiant enhancement of the interfacial area comparative with a bubble reactor. The hydrodinamic data were confirmed on a vegetable oil hydrogenation reactor.*

*Использование статических промоторов перемешивания в трехфазных реакторах-газ-жидкость-твёрдое тело привело к значительному увеличению поверхностей раздела фаз газ-жидкость по сравнению с реактором с барботированием. Гидродинамические данные были подтверждены на реакторе для гидрогенизации растительных масел.*

Utilizarea pe scară largă a sistemelor multifazice în industria chimică, petrochimică şi biochimică are la bază considerente tehnice sau economice. Cele mai des întîlnite sînt sistemele care implică (chimic sau fizic) gaze, lichide şi solide, tipurile posibile fiind prezentate în tabelul 1. Dintre acestea, reacţiile în care solidul este catalizator au o importanţă deosebită, datorită destinaţiei şi tonajului produşilor.

Deşi proiectarea reactoarelor trifazice, în special a celor cu strat mobil, este mai puţin cunoscută şi se bazează pe ecuaţii empirice, acestea prezintă anumite avantaje majore, comparativ cu reactoarele în strat fix operate în faza gazoasă (tabelul 2) [1].

Din expresia vitezei procesului [2]:

$$r_A = \frac{a_{Gi}}{H_A} \cdot \left\{ \frac{1}{\frac{H_A Q}{V_L}[1-\exp(-\alpha_{AL})]} + \frac{1}{k_S a_S} + \frac{1}{k_1\left[\frac{\cot h\,(3\varnothing)}{\varnothing} + \frac{1}{3\varnothing^2}\right]} \right\} - 2 \qquad (1)$$

se constată că aria interfacială gaz-lichid este unul dintre parametri cei mai importanţi pentru performanţele acestor reactoare.

Ing. LUCIAN RUSNAC, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică — Bucureşti. Colectiv Cataliză — Timişoara.
Dr. ing. RADU VLĂDEA, Institutul Politehnic — Timişoara. Facultatea de Chimie Industrială.

**Tabelul 1**

TIPURI DE REACŢII TRIFAZICE

| Tip | Fazele | | | Observaţii |
|---|---|---|---|---|
| | gaz | lichid | solid | |
| I. Reacţii în care toate fazele sînt implicate chimic | | | | |
| 1 | R | R | R | toate fazele: reactanţi sau produşi |
| 2 | R | R | R | gazul şi lichidul: reactanţi<br>solidul: catalizator |
| II. Reacţii în care două dintre faze sînt implicate chimic, iar cea de a treia este inertă | | | | |
| 1 | R | R | I | faza inertă transferă impulsul, îmbunătăţeşte contactarea fazelor reactante şi coeficienţii de transfer |
| 2 | R | I | R | faza inertă este agent de transfer de căldură şi/sau agent de redistribuire a concentraţiilor fazelor reactante pe suprafaţa catalizatorului |
| 3 | I | R | R | asigură agitarea |

*Notaţii:* R — faza implicată chimic; I — faza inertă.

Echiparea reactoarelor trifazice cu strat mobil cu promotori statici de amestecare permite modificarea în limite largi a ariei interfaciale gaz-lichid, în funcţie de condiţiile hidrodinamice şi, simultan, diminuarea sau chiar eliminarea altor deficienţe ale acestora.

Tabelul 2

COMPARAȚIE ÎNTRE REACTOARELE CATALITICE ÎN FAZA GAZOASĂ ȘI ÎN SISTEM TRIFAZIC

| Parametri | Reactoare în faza gazoasă | Reactoare trifazice |
|---|---|---|
| Proiectare și inginerie | simplă | mai complicată; multe ecuații empirice |
| Materiale | frecvent ieftine | coroziunea poate fi o problemă |
| Catalizatori | cu rezistență mecanică și rezistență la otrăvire ridicate | cu rezistență la coroziune |
| Control termic | dificil | relativ simplu |
| Stabilitate termică<br>Capacitate termică<br>Recircularea reactanților | mică<br>mică<br>adesea importantă | bună<br>superioară<br>uneori se impune recircularea gazelor |
| Siguranță în exploatare | supraîncălziri și arderi; operare în afara limitelor de explozie | mare; este posibilă operarea în limitele de inflamabilitate sau explozie |
| Aspecte energetice | căderi de presiune mari | căderi de presiune mici; uneori este necesară agitarea |
| Preîncălzire reactanți<br>Recuperarea căldurii | totdeauna importantă<br>nivel ridicat, viteză mică, eficiență relativ mică | rareori necesară, puțin importantă<br>nivel scăzut, viteză mare, eficiență ridicată |

Promotorii statici de amestecare sînt dispozitive mecanice, montate fix în conducte sau coloane, care realizează efectul de amestecare prin tăiere și răsucire, deplasare și recombinare a fluxurilor, folosind energia cinetică a fluidelor în curgere. Deși, comparativ cu conducta goală, se introduc căderi de presiune suplimentare (fig. 1) [3], necesarul de energie pentru compensarea acestora este mic, comparativ cu cel pentru acționarea agitatoarelor clasice.

Promotorii statici de amestecare asigură, totodată, o creștere importantă a transportului radial al căldurii (minimum cinci ori [3]) față de conducta goală și o creștere semnificativă a transferului termic prin perete (fig. 2 [3]), mărind stabilitatea termică a utilajelor.

Aceste dispozitive mecanice asigură o uniformizare a duratelor de staționare în reactor (fig. 3 [3]), ceea ce poate avea efecte pozitive asupra conversiei și selectivității.

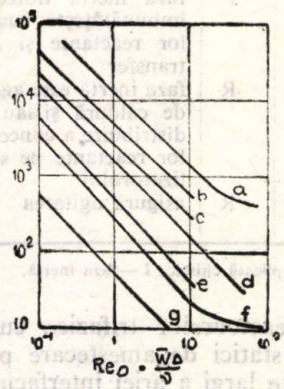



Fig. 1. Căderea de presiune $\Delta p_{PSA} = \varphi_e \rho w^2 L/D$, în care $\rho_0$ depinde de tipul promotorului static de amestecare: *a* — ISG NW40; *b* — SMV Y8, NW40 *c* — SMX standard; *d* — HI-Mixer; *e* — SMX LP; *f* — Kenics; *g* — conducta goală.

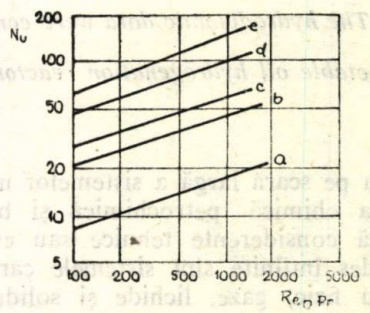



Fig. 2. Transferul termic prin perete pentru următoarele tipuri de promotori statici de amestecare, comparativ cu: *a* — conducta goală; *b* — Kenics; *c* — SMX, LP; *d* — BKM; *e* — SMX — standard.

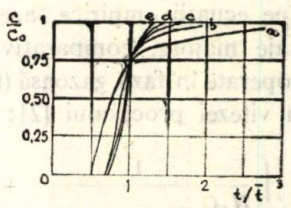



Fig. 3. Distribuția duratelor de staționare pentru diverse tipuri de umpluturi: *a* — conducta goală; *b* — Hi-Mixer; *c* — inele Rashig; *d* — Kenics; *e* — SMX (8 elemente)

## Partea experimentală

Pentru studiul comportării hidrodinamice a reactoarelor de acest tip, s-a utilizat instalația prezentată în figura 4. Coloana confecționată din polimetacrilat de metil a fost folosită ca reactor cu barbotare sau ca reactor echipat cu promotori

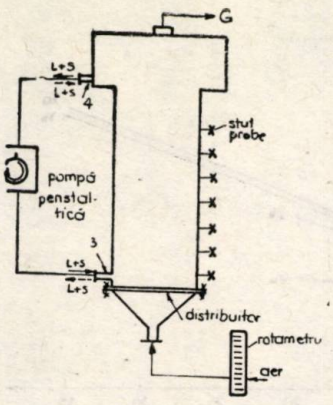



Fig. 4. Instalaţie pentru studii hidrodinamice.

statici de amestecare Ross LPD, respectiv Sulzer SMV. Dimensiunile coloanei şi caracteristicile umpluturii sînt indicate în tabelul 3.

**Tabelul 3**

CARACTERISTICILE REACTOARELOR ŞI UMPLUTURILOR

| Parametri | Instalaţie | |
|---|---|---|
| | de studii hidrodinamice | de hidrogenare |
| Lungime, m | 1,25 | 0,3 |
| Diametru, mm | 60 | 20 |
| | Umplutura | |
| | Ross LPD | |
| Lungime, mm | 60 | |
| Diametru, mm | 60 | |
| Unghi înclinare, grd | 45 | |
| Unghi răsucire, grd | 90 | |
| Număr elemente | 20 | |
| | Sulzer SMV | Sulzer SMV |
| Lungime, mm | 60 | 20 |
| Diametru, mm | 60 | 20 |
| Înălţime canal, mm | 5 | 5 |
| Unghi înclinare, grd | 45 | 45 |
| Unghi răsucire, grd | 90 | 90 |
| Număr elemente | 20 | 20 |

Solidul (amestec de oxizi de Cu, Zn, Co, Fe şi Al, parţial reduşi) a avut o densitate de 5 022,85 kg/m³ şi diametrul particulelor cuprins între 90 şi 100 μm. Ca mediu de suspensie, s-a utilizat ulei de parafină avînd densitatea de 849,1 kg/m³ şi viscozitatea de 0,044 Pa.s; faza gazoasă a fost aerul.

Fracţia volumetrică a gazului a fost evaluată pe baza expansiunii stratului măsurată imediat după oprirea fluxurilor de fluide, conform [4].

Raportul dintre aria interfacială gaz-lichid şi aria solidului se calculează cu relaţia [5]:

$$a_G/a_S = d_S/d_b \frac{\theta}{\varepsilon_G (1 + \theta)} \quad (2)$$

care arată că acest raport este direct proporţional cu fracţia volumetrică a gazului şi invers proporţional cu mărimea bulelor de gaz. Diametrul unei bule se evaluează cu relaţia (3) [6], în cazul utilizării unui distribuitor de gaz, respectiv (4) [7], pentru promotorii statici de amestecare.

$$d_b = \{6\, d_0\, \sigma/[(\rho_m - \rho_G)g]\}^{1/3} \quad (3)$$

$$d_b = d_h \cdot c \cdot We^{-0,6}\, Re^{0,1} \quad (4)$$

Temperatura influenţează, în special, viscozitatea lichidului şi solubilitatea gazelor în mediu. Datorită solubilităţii mici a aerului în ulei de parafină ($< 10^{-5}$ mol/mol [8]), efectul temperaturii asupra acestui parametru a fost neglijat. Variaţia viscozităţii uleiului de parafină cu temperatura a fost simulată prin utilizarea unor amestecuri ulei de parafină-hexan, conform tabelului 4.

Hidrogenarea uleiurilor vegetale a fost efectuată într-un reactor de sticlă (fig. 5) echipat cu promotori statici de amestecare de tip Sulzer SMV, în care circulaţia fazelor are loc în echicurent ascendent, iar debitul de recirculare a suspensiei poate fi riguros controlat. Preîncălzirea hidrogenului, recircularea

**Tabelul 4**

COMPOZIŢIA AMESTECURILOR ULEI DE PARAFINĂ-HEXAN

| Temperatura, °C | Viscozitatea uleiului de parafină*, 10³ Pa.s) | Compoziţia, % vol | |
|---|---|---|---|
| | | hexan | ulei de parafină |
| 45 | 15,804 | 10 | 90 |
| 62 | 9,001 | 20 | 80 |
| 113 | 2,162 | 50 | 50 |
| 133 | 1,294 | 75 | 25 |

* Determinată cu vizcozimetrul Hoeppler

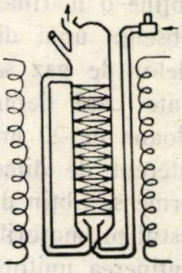


Fig. 5. Instalaţie de hidrogenare.

suspensiei şi, mai ales, efectul promotorilor statici de amestecare asigură o izotermicitate deosebită acestui reactor.

S-a utilizat catalizatorul comercial cu 22 % nichel activ (Harshaw), gradul de hidrogenare fiind urmărit prin indicele de iod determinat conform STAS 145-81.

## Rezultate şi discuţii

Rezultatele obţinute în instalaţia de studii hidrodinamice arată că, pentru viteze ale suspensiei de solid cuprinse între 0,5 şi 2 mm/s (valori în con-

**Tabelul 5**

FRACȚIA VOLUMETRICĂ RELATIVĂ A GAZULUI

| Reactor | Viteza gazului, mm/s | Fracția volumetrică relativă | |
|---|---|---|---|
| | | echicurent | contracurent |
| Cu barbotare | 15 | 1 | 1 |
| Cu PSA Ross LPD | 20 | 1,5 | 2,5 |
| Cu PSA Sulzer SMV | 35 | 3,65 | 3,61 |

cordanță cu datele cunoscute [9]), menținerea solidului în suspensie poate fi asigurată numai în cazul unor viteze ale gazului mai mari de 4,9 mm/s. Apariția fenomenului de pulsație (curgeri cu pistoane de gaz) determină limitarea superioară a vitezelor, în funcție de tipul de reactor, la valorile indicate în tabelul 5. Pentru viteze ale gazului și suspensiei în domeniile menționate, în aparate s-a asigurat un regim de curgere cu bule.

În reactorul de hidrogenare, regimul de curgere cu bule s-a obținut între aceleași limite ale vitezei gazului, deși atît dimensiunile aparatelor, cît și ale umpluturii au fost diferite.

Datele experimentale (tabelul 5) arată că, în reactoarele echipate cu promotori statici de amestecare, fracția volumetrică a gazului crește, comparativ cu reactorul cu barbotare, atingînd valoarea maximă în reactorul echipat cu elemente Sulzer SMV operat în echicurent ascendent. Creșterea vitezei gazului determină creșterea liniară a fracției volumetrice a gazului, panta dreptei fiind diferită de la utilaj la utilaj (fig. 6).

Spre deosebire de reactoarele cu barbotare și cu promotori statici de amestecare Ross LPD, în reactoarele echipate cu elemente de amestecare Sulzer SMV se obține o mărime uniformă a bulelor de gaz. În absența unui distribuitor de gaz, uniformizarea bulelor de gaz se obține după un număr de elemente care depinde de diametrul coloanei (3 în coloana de 20 mm și 5 în coloana de 60 mm). Indiferent de dimensiunile coloanei, bule mici și uniforme se obțin după 1—2 elemente de amestecare. Restul promotorilor statici de amestecare asigură menținerea uniformității bulelor, întrucît, în absența lor, se formează bule mari de gaz, care au viteze superioare celor mici.

Pentru concentrație și mărime constante ale solidului, dependența raportului dintre aria interfacială gaz-lichid și aria solidului de viteza gazului reflectă variația ariei interfaciale gaz-lichid în funcție de același parametru (fig. 7).

Este de remarcat faptul că influența temperaturii, implicit a viscozității mediului, asupra ariei interfaciale gaz-lichid (fig. 8) este mai puternică la valori mici ale vitezei gazului.

Rezultatele obținute la hidrogenarea uleiurilor vegetale sînt în concordanță cu cele ale studiului hidrodinamic (fig. 9). Se constată că, în comparație cu autoclavele utilizate în prezent (utilaje discon-

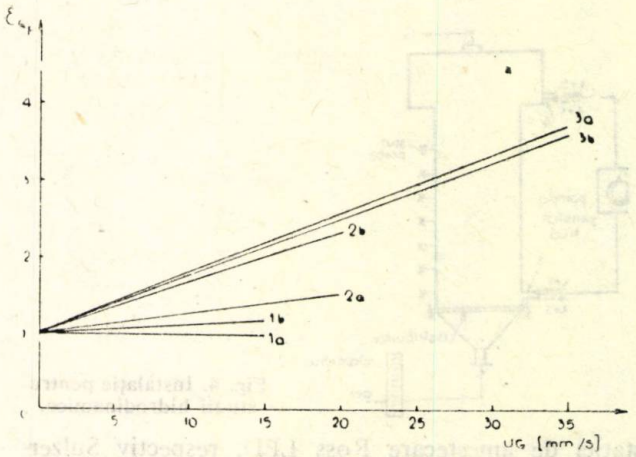



Fig. 6. Variația fracției volumetrice relative a gazului:
*1* — reactor cu barbotare; *2* — reactor cu promotori statici Ross LPD; *3* — reactor cu promotori statici Sulzer SMV; *a* — curgere în echicurent; *b* — curgere în contracurent.

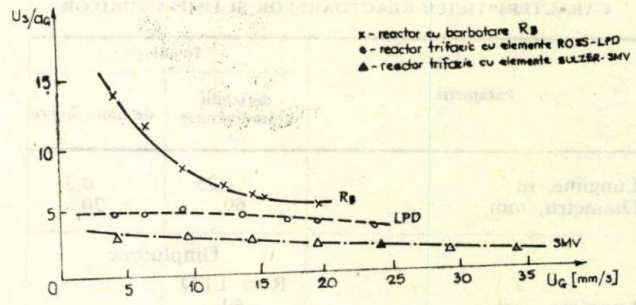



Fig. 7. Dependența raportului $a_S/a_G$ de viteza gazului.

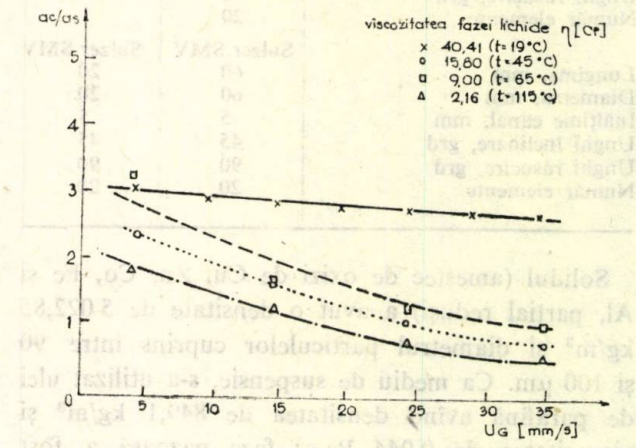



Fig. 8. Dependența raportului $a_S/a_G$ de temperatura în reactorul echipat cu promotori statici Sulzer SMV.

tinue), reactoarele echipate cu promotori statici de amestecare, care sînt utilaje cu funcționare continuă, permit obținerea aceluiași grad de hidrogenare la presiune atmosferică (față de 0,2—0,5 MPa în autoclave), cu viteza de reacție dublă și o concentrație de catalizator redusă cu 30—50 %.

## Concluzii

Modificarea suprafețelor interfaciale gaz-lichid în reactoarele echipate cu promotori statici de amestecare este rezultatul creșterii fracției volumetrice a

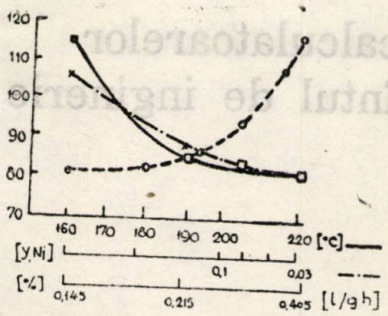



Fig. 9. Influenţa parametrilor de lucru asupra hidrogenării uleiurilor vegetale într-un reactor tip coloană echipat cu promotori statici de amestecare tip Sulzer SMV.

gazului şi micşorării diametrului bulelor. Tipul elementelor de amestecare, viteza gazului şi viscozitatea lichidului (care este dependentă de natura lui şi de temperatura de lucru) sînt parametrii care influenţează mărimea acestor modificări.

*Notaţii*

$a_G$ — aria interfacială gaz-lichid
$a_S$ — suprafaţa solidului
$c$ — coeficient
$d_b$ — diametrul mediu al bulelor de gaz
$d_o$ — diametrul orificiilor distribuitorului de gaz
$d_h$ — diametrul hidraulic al umpluturii
$d_S$ — diametrul mediu al particulelor de solid
$H_A$ — constanta lui Henry
$k_1$ — constanta de viteză a reacţiei chimice
$k_i$ — coeficient parţial de transfer de masă în faza $i$
$Q$ — debit volumetric de alimentare
Pr — criteriul Prandtl
Re — criteriul Reynolds
$V_L$ — volumul fazei lichide
We — criteriul Weber
$U_G$ — viteza gazului

*Simboluri greceşti*

$\alpha_L$ — notaţie pentru produsul $k_L a_L/(U_G H_A)$
$\varepsilon_G$ — fracţia volumetrică a gazului
$\eta_i$ — viscozitatea dinamică a fazei $i$
$\rho_i$ — densitatea fazei $i$
$\sigma$ — coeficient de tensiune superficială
$\theta$ — raport volumetric solid/lichid

*Indici*

$G$ — faza gazoasă
$i$ — la interfaţă
$L$ — faza lichidă
$S$ — faza solidă

**Bibliografie**

1. SHAH, Y. T., „Gass Liquid Solid Reactor Design", McGraw Hill, New York, 1979, p. 5.
2. CHAUDHARI, R. V. şi RAMACHANDRAN, P., AIChE J, 26, 1980, p. 177.
3. PAHL, H. M. şi MUSCHELKNAUTZ, E., Chem. Ing. Tech., 52, 1980, p. 285.
4. BRYAN, B. W. şi DYER, P. N., „The Effect of Gas and Liquid Velocities and Solid Size on Solid Suspension in a Three-Phase Bubble Column Reactor", in ACS Symposium Series nr. 237, 1985, p. 187.
5. SMITH, J. M., „Chemical Engineering Kinetics", McGraw Hill, New York, 1970, p. 339.
6. JINESCU, G., „Procese hidrodinamice şi utilaje specifice în industria chimică", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983, p. 217.
7. MATSUMURA, K., MORISHIMA, Y., MASUDA, K. şi IKENAGA, H., Chem. Ing. Tech., 53, 1981, p. 51.
8. HIEBER, W. şi LAGALLI, H., Z. anorg. Chem., 245, 1940, p. 305, în Gonikberg, M., „L'Equilibre chimique et les vitesses de reactions sous hautes pressions", Edition MIR, Moscova, 1974, p. 103.
9. HAQUE, M. W., NIGAM, K. D. P., SRIVASTAVA, K. V., JOSHI, J. B. şi VISVANATHAN, K., Ind. Eng. Chem. Res., 26, 1987, p. 82.

**Intrat în redacţie: 2.II.1990**

# ARTILAC

La data de 31 iulie 1990 s-a constituit Asociaţia Română a Tehnicienilor din Industria de Lacuri şi Cerneluri — ARTILAC — cu sediul în Bucureşti, B-dul Theodor Pallady, nr. 59, Sector 3.

Asociaţia are personalitate juridică, obţinută prin sentinţa civilă nr. 2013/28 august 1990, şi este organizaţie profesională, autonomă, neguvernamentală şi apolitică.

ARTILAC are ca scop crearea unui cadru organizatoric pentru creşterea competitivităţii sectorului de lacuri şi vopsele, răşini sintetice, cerneluri poligrafice, pe plan intern şi extern, şi promovarea progresului tehnic şi ştiinţific.

ARTILAC are ca obiectiv cooperarea internaţională prin:

— strîngerea legăturilor între producătorii de lacuri şi vopsele, răşini sintetice, cerneluri poligrafice, pigmenţi anorganici şi organici, protecţii anticorosive cu mase plastice şi elastomeri;

— organizarea de dezbateri profesionale;

— elaborarea de studii şi propuneri concrete privind strategia de dezvoltare;

— afilierea la Federaţia Internaţională de specialitate — FATIPEC — (Fédération d'Associations de Techniciens des Industries des Peintures, Vernis, Emaux et Encres d'Imprimerie de l'Europe Continentale) cu sediul la Paris.

Poate deveni membru ARTILAC orice persoană fizică care recunoaşte statutul, face cerere de aderare şi este aprobată de Consiliul de Coordonare sau Adunarea Generală.

Adunarea Generală a Asociaţiei va fi convocată, în prima sa şedinţă, în luna noiembrie a.c.

**Consiliul de Coordonare**

EMIL DANCIU
GRIGORE BOZGA
IOSIF NAGY
VALENTIN PLEŞU

# Utilizarea calculatoarelor în învăţământul de inginerie chimică

C.Z. :681.3:66

*Pe lîngă activitatea de instruire a studenţilor în tehnica programării calculatoarelor electronice, în învăţământul superior există preocupări legate de integrarea calculatorului direct în activitatea didactică, drept instrument de calcul foarte rapid şi mijloc de transmitere operativă a cunoştinţelor. În lucrare se prezintă unele considerente legate de necesitatea şi avantajele unei astfel de integrări a calculatoarelor în învăţământul de inginerie chimică, în tendinţa de a moderniza şi înlesni însuşirea mai rapidă şi eficientă a cunoştinţelor, care se acumulează într-un ritm tot mai accelerat.*

*Beside the teaching of the computer programming the higher education is concerned with the introduction of the computer directly in the teaching and learning activity, as a very fast calculation device and a means of efficient conveyance of data. The paper presents certain considerations regarding the necessity and the advantages of the introduction of the computers in the chemical engineering study in order to help modernize and more efficiently assimilate the ever bigger amount of information.*

*Наряду с обучением студентов технике программирования при работе с ЭВМ, в рамках высшей школы проявляется интерес к непосредственному интегрированию ЭВМ в дидактическую деятельность, в качестве очень быстродействующего инструмента для расчетов и средства оперативной передачи знаний. В работе представлен ряд соображений связанных с необходимостью и преимуществами такого интегрирования ЭВМ в обучение химической инженерии, отражающего стремление облегчить более быстрое и эффективное усвоение знаний, которые накапливаются во все ускоряющемся темпе.*

În zilele noastre, calculatorul electronic a devenit un instrument cu ajutorul căruia orice specialist, de la istoric şi lingvist la matematician şi inginer, îşi sporeşte în mod considerabil capacitatea de cercetare şi de soluţionare a problemelor domeniului în care activează.

A fost parcursă perioada cînd inginerul era obligat să treacă de la creion, hîrtie şi riglă de calcul la calculatorul de buzunar. În prezent se impune trecerea la utilizarea pe scară largă a calculatorului electronic de tip personal, a tehnicii de calcul cu toată gama de accesorii grafice şi de stocare a informaţiei, în general.

Cerinţele actuale ale dezvoltării industriei chimice ridică probleme noi şi tot mai complexe pentru tehnologia chimică şi, mai ales, pentru ingineria chimică. Modernizarea industriei chimice impune cu necesitate modernizarea învăţământului chimic, în general, şi a învăţământului de inginerie chimică, în special. Computerizarea masivă a proceselor chimice, în instalaţiile existente sau în cele ce se vor construi, condiţie obligatorie pentru ridicarea productivităţii muncii, a siguranţei în exploatare şi a calităţii produselor şi mediului în industria chimică, nu este posibilă fără o abordare adecvată a metodelor de pregătire a viitorilor ingineri chimişti. Pînă nu demult, mai persista mentalitatea după care calculatorul este suficient să fie utilizat doar de o elită a specialiştilor în ingineria chimică (cercetători şi unii proiectanţi). Devine tot mai evident că, în viitorul apropiat, orice inginer chimist, proiectant de utilaje şi de instalaţii chimice sau conducător de fabricaţie trebuie să cunoască şi să utilizeze eficient tehnica de calcul. Pentru ca toţi studenţii să ajungă la această performanţă este, în primul rînd, necesar contactul lor direct cu calculatorul la orele de curs, la seminar, la proiect şi la prelucrarea datelor experimentale în laborator. Ei trebuie să vadă întîi cum foloseşte profesorul tehnica de calcul în procesul didactic, care o dată cu explozia informaţională şi procesul de interdisciplinizare trebuie să devină mai eficient, mai intensiv, mai atractiv. Cadrele didactice care activează în învăţământul superior de chimie nu tre-

Prof. dr. ing. EMIL DANCIU, dr. ing. GRIGORE BOZGA, ing. IOSIF NAGY şi ing. VALENTIN PLEŞU, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.

buie să neglijeze realitatea că, în măsură crescîndă, absolvenţii liceelor vin în facultăţi după ce au fost învăţaţi să utilizeze, în rezolvarea unor probleme mai simple, un calculator de tip personal.

În această lucrare autorii îşi propun să schiţeze cîteva posibilităţi de utilizare a tehnicii de calcul cu care sînt sau pot fi dotate catedrele de inginerie chimică din ţară, în pregătirea studenţilor care trebuie să devină specialiştii de mîine în proiectarea asistată de calculator şi în conducerea fabricaţiilor chimice înalt-computerizate.

Plecînd de la ideea că modelarea, simularea şi optimizarea proceselor din industria chimică, precum şi alegerea utilajelor adecvate în componenţa unei instalaţii chimice pot fi făcute, cu efecte pozitive deja previzibile, folosind în tehnologia de predare nu numai creta şi tabla, eventual retroproiectorul, ci şi facilităţile oferite de tehnica de calcul. Trebuie să se ţină seama şi de faptul că absolvenţii de elită vor utiliza în viitoarea profesie staţii puternice de calcul, reţele de calculatoare şi că pe biroul fiecăruia se vor afla terminale cu acces la bănci de date, la biblioteci de programe, la sisteme expert în industria chimică şi că vor trebui să alcătuiască, ei înşişi, algoritmi tot mai performanţi pentru proiectarea şi conducerea noilor instalaţii.

## 1. Avantaje ale utilizării calculatoarelor în activităţile didactice din învăţămîntul superior

Ca urmare a disponibilităţilor de calcul, de memorie şi operativităţii transferului de informaţie, calculatoarele electronice s-au dovedit deosebit de utile nu numai în efectuarea unor operaţii de calcul automat inerente disciplinelor tehnice, ci şi ca „partener de studiu", fiind recunoscut ca „mijloc de amplificare a inteligenţei umane". Preocupările legate de utilizarea calculatoarelor în activitatea didactică au fost iniţiate încă din anii '60, cunoscînd o amploare mai mare în anii '70—'80. S-a conturat astfel un nou domeniu al informaticii, instruirea asistată de calculator (IAC), cu teorii şi tehnici specifice, care se apreciază că va conduce la o adevărată revoluţie a învăţămîntului în general [1].

Integrarea calculatoarelor în activitatea didactică nu urmăreşte înlocuirea sau desfiinţarea formelor tradiţionale de învăţămînt (seminarul, cursul, activităţile de laborator şi proiectare), ci adăugarea de noi dimensiuni la aceste activităţi în scopul creşterii eficienţei lor. Integrarea de programe demonstrative în prelegeri, experimentele simulate vor facilita înţelegerea fenomenelor, principiilor diferitelor metode de calcul şi comparaţii între metodele de calcul alternative, cu participarea nemijlocită a studenţilor.

Studiile psihologice au arătat că, pentru un student de nivel mediu, sistemul de învăţămînt prin prelegere are o eficienţă limitată. Deşi au fost introduse unele mijloace moderne de prezentare (proiectare de diapozitive, retroproiectoare, echipamente de înregistrare/redare audio şi video etc.), esenţa procesului de predare rămîne neschimbată, întrucît gradul de participare a studentului este acelaşi cu cel specific metodei clasice cu „creta şi tabla".

Este recunoscut dintotdeauna că, pe parcursul lecţiei, există un număr de studenţi care ascultă în mod pasiv, neparticipînd la dialogul studenţi—cadru didactic. Antrenarea acestora este greu sau imposibil de realizat în condiţiile în care se lucrează cu un număr relativ mare de studenţi. În sistemul IAC, participarea mai intensă a tuturor studenţilor în receptarea cunoştinţelor este posibilă prin dialogul individual cu calculatorul, dialog creat prin intermediul terminalelor video, utilizînd sisteme de calcul de tip multiterminal—multiutilizator.

Faţă de sistemul clasic de tip prelegere, IAC prezintă următoarele avantaje:

— pot fi alese ca exemplificări, pentru orele de curs sau seminar, probleme mai complexe, deci mai apropiate de cele reale;

— timpul de soluţionare a unei probleme fiind mai redus, pot fi prezentate, în acelaşi fond de timp, un număr mai mare de exemple sau un volum mai mare de cunoştinţe;

— prezentarea conţinutului lecţiei este realizată într-un mod mai clar şi atractiv, eliminîndu-se riscurile ca indispoziţia momentană a studentului sau a cadrului didactic să conducă la receptări sau prezentări confuze;

— operativitatea dialogului student—sistem de calcul face posibilă verificarea prin teste specifice a corectitudinii însuşirii noţiunilor predate (studentul primeşte operativ reacţia sistemului la greşeli, în mod individual, ceea ce duce la înlăturarea efectelor negative ale timidităţii şi la creşterea încrederii în capacitatea proprie de soluţionare a problemelor).

## 2. Conţinutul şi structura sistemelor de IAC în ingineria chimică

Funcţiunile calculatorului pentru IAC în domeniul ingineriei chimice pot fi mai simple sau mai avansate, depinzînd de baza materială, programele de calcul disponibile şi experienţa în acest domeniu.

Variantele mai simple constau din simulări ale funcţionării unor utilaje chimice în diferite ipoteze de operare, implementate sub forma unor pachete de programe, ce pot fi interconectate pentru a reproduce desfăşurarea unor procese tehnologice dintr-o instalaţie chimică. Realizate astfel încît să poată fi executate în mod interactiv, acestea sînt utilizabile pentru:

— prezentarea la şedinţele de curs a unor exemple de calcul ilustrative în studiul bilanţurilor de materiale şi de energie, al stoichiometriei industriale, precum şi al proceselor de transfer de impuls, masă şi căldură în utilajele chimice (un exemplu de program interactiv, utilizabil în cadrul şedinţelor de seminar pentru studiul compoziţiei la echilibrul chimic, este prezentat în anexa 1);

— dimensionarea tehnologică a utilajelor chimice în activităţile de proiect de an şi de diplomă;

— studii de simulare a desfăşurării procesului în ansamblu sau pe porţiuni, necesare în sinteza unor

scheme tehnologice îmbunătățite sau în implementarea unor algoritmi de conducere automată.

Un element important al acestor pachete de programe îl constituie banca (fișierul) de date fizico-chimice și prețuri de cost, inerente în analiza de inginerie a unui proces real.

În sistemele IAC mai complexe, pe lîngă funcțiunile prezentate anterior, sînt incluse și lecții prememorate sub formă de texte, exemple de calcul, teste de verificare a cunoștințelor, programe de apreciere a corectitudinii răspunsurilor și de notare. Acestea facilitează activitățile de predare propriu-zisă și de verificare a cunoștințelor, preluînd într-o anumită măsură din atribuțiile cadrului didactic specifice sistemului clasic de învățămînt.

Structura de echipamente a unui sistem de calcul conceput special pentru IAC [2, 7, 9], este prezentată în figura 1. Configurația de echipamente este dezvoltată în jurul unui calculator de mare capacitate, construit din mai multe unități centrale (*UC*) și o unitate de memorie principală.

Aceasta, la rîndul ei, este interconectată prin intermediul mai multor unități de legătură (*UL*) care gestionează operațiile de intrare—ieșire (*IE*) cu terminale utilizator ($T_1$, $T_2$...) și cu unitățile de memorie externă (discuri și benzi magnetice). O unitate de interfață a calculatorului realizează interconectarea acestuia cu pînă la 32 de blocuri de control locale, blocuri ce asigură dialogul între calculator și terminalele utilizator. Pe o astfel de configurație s-a dezvoltat sistemul IAC PLATO, utilizat cu succese deosebite în activitățile didactice, atît în domeniul ingineriei chimice, cît și în alte domenii [2]. Concepția de realizare a acestui sistem permite programarea unor probleme complexe cu pronunțat caracter interactiv, utilizînd mijloace grafice și de animație (inclusiv videoproiectare), în completarea facilităților specifice calculatoarelor de mare capacitate. Utilizarea sistemului nu presupune cunoștințe deosebite de programare a calculatoarelor. Din rezultatele examinărilor, s-a constatat îmbunătățirea nivelului de pregătire profesională a studenților ce utilizează acest sistem (ponderea celor cu rezultate medii crescînd de la 50%, înainte de utilizarea sistemului PLATO, la 75%, în condițiile utilizării acestuia). Un avantaj important, subliniat, de asemenea, este reducerea timpului necesar studenților pentru rezolvarea problemelor (aplicațiilor) de 4 pînă la 6 ori.

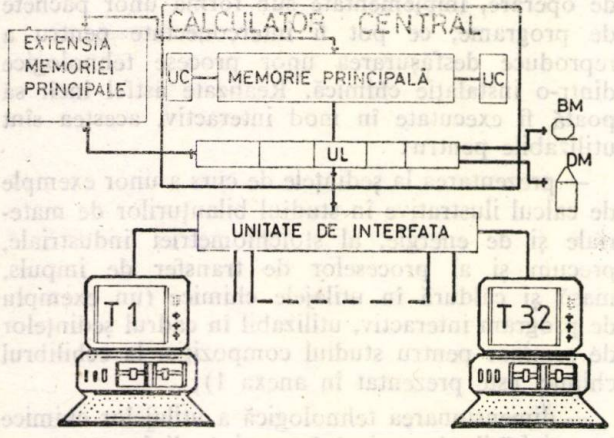



Fig. 1. Configurația de echipamente a unui sistem IAC: *UC* — unități centrale; *BM* — unități de bandă magnetică; *DM* — unități de disc; *UL*—unități de legătură (intrări—ieșiri); $T_1, \ldots T_{32}$ — terminale utilizator.

Detalii referitoare la acest sistem, precum și alte programe utilizate în domeniul predării disciplinelor de inginerie chimică sînt prezentate în referințele [6—9].

O altă direcție de utilizare a calculatoarelor în domeniul ingineriei chimice este cea de aplicații în timp real, prin integrarea acestora în instalații la scară industrială, pilot sau laborator, pentru culegerea de date și conducerea proceselor. Realizarea unor astfel de aplicații presupune existența unor interfețe electronice de conectare directă a instrumentelor de măsură din instalație la calculator, precum și elaborarea unor programe specifice. Problemele care apar se situează la interfața domeniilor automaticii și ingineriei chimice, astfel încît soluționarea lor presupune colaborarea între aceste discipline. Aspecte referitoare la importanța instruirii viitorilor ingineri chimiști în acest domeniu și detalii referitoare la modul de realizare în universități sînt prezentate în literatura de specialitate [5].

### 3. Situația pe plan mondial

Preocupările legate de utilizarea calculatoarelor în învățămîntul de inginerie chimică au fost inițiate în țări cu tehnologie avansată încă din deceniul 1960—1970. Astfel, pentru promovarea colaborării între universități și impulsionarea utilizării calculatoarelor în învățămînt, în anul 1969 a fost înființat în S.U.A. un Comitet Național de Utilizare a Calculatoarelor în Învățămîntul de Inginerie Chimică (CACHE) [10]. Prin acțiuni coordonate de acest comitet, au fost realizate progrese importante în promovarea utilizării tehnicii de calcul în învățămîntul și în cercetarea de inginerie chimică, asigurîndu-se:

— specificarea de standarde pentru elaborarea și descrierea programelor de calcul, astfel încît acestea să poată fi preluate și utilizate cu minimum

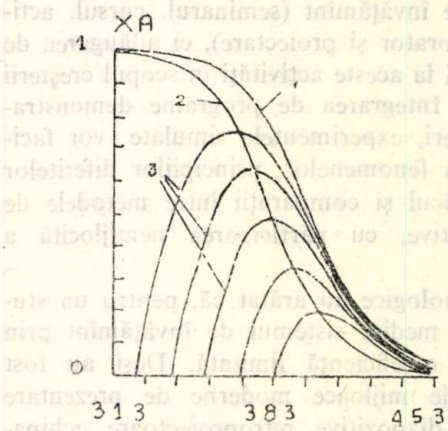



Fig. 2. Diagrama conversie—temperatură: *1* — curba conversiei la echilibru; *2* — curba vitezei de reacție maxime; *3* — curbe de viteză constantă

de efort, precum şi promovarea schimbului de programe între universităţi;

— coordonarea elaborării şi a distribuirii a 150 de programe de calcul pentru disciplinele-cheie ale ingineriei chimice (stoichiometrie, cinetică, termodinamică, fenomene de transfer, reactoare chimice, conducerea proceselor şi proiectare);

— elaborarea unor module-program pentru învăţare în domeniile disciplinelor enumerate (aceste module, în număr de peste 250, conţin texte teoretice şi exerciţii de suplimentare a celor incluse în bibliografia uzuală pusă la dispoziţia studenţilor);

— publicarea de materiale în domeniul calculului în timp real, care includ experienţe prototip de laborator pentru culegerea de date şi conducerea proceselor;

— dezvoltarea unor documentaţii de prezentare a pachetului de programe de simulare a proceselor „Flowtran", larg utilizat în universităţile americane;

— publicarea unor materiale destinate utilizării metodelor grafice în ingineria chimică.

În prezent, eforturile sînt orientate înspre finalizarea unor programe destinate sintezei schemelor tehnologice, simulărilor în regim dinamic, optimizării şi elaborării de modele matematice ale instalaţiilor chimice. În ţările europene se depun, de asemenea, eforturi pentru introducerea tehnicii de calcul în învăţămîntul de inginerie chimică. Progresele sînt diferite de la o ţară la alta. Pentru a aplica schimburile de produse-program şi colaborarea în acest domeniu a fost înfiinţat „Comitetul European pentru Educaţie în Utilizarea Calculatoarelor pentru Aplicaţii de Inginerie Chimică" (EURECHA), format din reprezentanţi ai instituţiilor de învăţămînt superior interesate, la care au aderat Cehoslovacia şi Ungaria. Prin eforturile membrilor comitetului a fost realizată o bancă de proprietăţi fizico-chimice, distribuită mai multor universităţi europene [3]. Obiectivele majore ale acestui comitet sînt legate de realizarea unui pachet de programe de simulare a proceselor tehnologice, de promovare a schimbului de programe între universităţi şi de studiul posibilităţilor de implementare a programelor de inginerie chimică pe reţeaua europeană de calculatoare EURONET.

Din analizele efectuate de către acest comitet reies unele concluzii generale:

*a)* în contrast cu progresele ce revoluţionează majoritatea domeniilor de activitate umană, cele de perfecţionare a transmiterii cunoştinţelor în învăţămîntul superior evoluează deosebit de lent;

*b)* în cele mai multe universităţi s-a ajuns la un plafon în utilizarea tehnicii de calcul, caracterizat prin predarea unor noţiuni de programare şi informatică în primii ani, urmată de o valorificare limitată în cadrul altor discipline, mai ales sub formă de programe cu execuţia „pe loturi" (neinteractivă);

*c)* realizarea şi implementarea sistemelor de IAC în institutele de învăţămînt superior presupun existenţa unui nucleu de entuziaşti, specialişti în programarea calculatoarelor şi calcule ştiinţifice.

**4. Utilizarea tehnicii de calcul în Facultatea de Chimie Industrială din Institutul Politehnic — Bucureşti**

În cadrul facultăţii, pe lîngă cele cinci secţii de inginerie cu profil de specializare în tehnologiile anorganică, organică, compuşi macromoleculari, ştiinţa şi tehnologia silicaţilor şi compuşi oxidici, petrochimie, este cuprinsă şi o secţie de inginerie chimică.

Pregătirea studenţilor în domeniul programării calculatoarelor electronice şi informaticii este realizată printr-un curs în anul I de studii, pentru toate secţiile de specializare.

Utilizarea calculatoarelor în soluţionarea problemelor de inginerie chimică este prezentată la disciplinele de specialitate mai ales în cadrul elaborării proiectelor de an şi de diplomă. Acestea se realizează, însă, într-o măsură diferită de la o disciplină la alta, evoluînd între obligativitatea utilizării unor programe de calcul în elaborarea proiectelor de an, introdusă în anul 1976 la disciplina „Reactoare chimice", şi lăsarea la latitudinea studentului a alegerii metodei de calcul folosite, la celelalte discipline de inginerie.

În cadrul secţiei de specializare Inginerie chimică sînt introduse aplicaţii practice ce presupun elaborarea şi rularea unor programe de calcul la mai multe discipline de specialitate (Metode matematice în ingineria chimică, Ingineria sistemelor şi optimizări, Conducerea cu calculatoare a proceselor chimice), instruirea studenţilor în acest domeniu fiind mai pronunţată faţă de celelalte secţii de specializare. De asemenea, la elaborarea lucrărilor de diplomă în cadrul Catedrei de inginerie chimică, un număr însemnat de absolvenţi abordează teme de cercetare ce se încheie cu realizarea unor programe de simulare sau optimizare a operaţiilor unitare şi a proceselor chimice. Astfel, au fost elaborate pînă în prezent programe de calcul pentru schimbătoare de căldură, coloane de rectificare, de absorbţie, de extracţie şi pentru un număr mare de tipuri de reactoare chimice. Pentru viitor se are în vedere integrarea acestora într-o bibliotecă de programe cu acces multiplu, utilizabilă de către studenţi în cadrul orelor de aplicaţii (seminar, proiect, laborator).

Pentru a promova instruirea în utilizarea calculatoarelor la rezolvarea problemelor de inginerie chimică, în cadrul Catedrei de inginerie chimică sînt în curs de finalizare amenajarea şi dotarea cu microcalculatoare a unui atelier de calcul destinat studenţilor, în care au început să se desfăşoare şedinţe de calcul aferente proiectelor de an sau seminariilor la disciplinele de inginerie chimică. La aceste şedinţe, studenţii soluţionează probleme cu caracter didactic, prin rularea unor programe prememorate sau introduse pe loc de la tastatura terminalelor. Condiţiile de lucru actuale asigură desfăşurarea activităţilor pe semigrupe de studenţi, de cîte 1—2 persoane, la un terminal.

Toate laboratoarele catedrei au fost dotate, de asemenea, cu 1—2 microcalculatoare de diferite capacităţi. Pentru a impulsiona utilizarea acestora în activităţile didactice, în cadrul catedrei s-a organi-

zat, în cursul anului 1988, un seminar de programare în limbajul BASIC şi de prezentare a unor programe din domeniul ingineriei chimice elaborate pe microcalculatoare. În prezent, fiecare cadru didactic al catedrei cunoaşte cel puţin un limbaj de programare, astfel încît sînt create, într-o mare măsură, condiţiile care pot asigura trecerea la o etapă superioară de utilizare a tehnicii de calcul în activitatea didactică. Un rol important revine în acest sens titularilor disciplinelor principale de inginerie chimică, care trebuie să încurajeze elaborarea unor pachete de programe de calcul, pe care să le utilizeze atît în activităţile practice de proiect şi laborator, cît şi în prezentarea unor cazuri complexe, mai apropiate de realitatea industrială, în şedinţele de seminar sau curs.

O utilizare importantă a calculatoarelor este şi cea privind culegerea de date din instalaţiile chimice, prelucrarea datelor experimentale şi conducerea asistată a proceselor (aplicaţii în timp real).

Cunoştinţele în acest domeniu sînt predate atît în cadrul disciplinelor Automatizări în industria chimică (la toate secţiile), cît şi în cadrul disciplinei Conducerea cu calculatoare a proceselor chimice. La ora actuală, ultimul curs este predat numai la secţia Inginerie chimică. Pentru celelalte cinci secţii de ingineri ale facultăţii în următorii ani este posibil să se prezinte un curs facultativ, care, însă, prin natura sa, nu va cuprinde decît o mică parte dintre studenţii acestor secţii.

## 5. Considerente finale şi concluzii

Toate disciplinele de inginerie chimică sînt, prin natura lor, discipline de calcul operînd cu modele matematice necesare descrierii cantitative a operaţiilor unitare şi a proceselor chimice în vederea proiectării utilajelor şi analizei funcţionării acestora.

Chiar în cazurile considerate mai simple, forma acestor modele este complexă, ele fiind reprezentate prin ecuaţii diferenţiale sau algebrice puternic neliniare, ce includ un număr apreciabil de variabile şi parametri. Pentru simplificarea tratării, se operează de multe ori cu modele idealizate din punctul de vedere al caracterizării amestecurilor, al circulaţiei fazelor şi al mecanismului de desfăşurare a fenomenelor în utilajele chimice. Chiar şi în aceste condiţii, în calculul manual nu pot fi luate în consideraţie decît cazurile mai simple (şi, deci, nereprezentative într-o suficientă măsură), ca urmare a timpului mare de lucru necesar.

Tratarea completă a unei probleme reale într-o singură şedinţă cu mijloace de calcul clasice (chiar calculatorul de buzunar) devine astfel greu, dacă nu imposibil, de realizat, fără a investi un fond de timp nejustificat de mare pentru calculele necesare obţinerii rezultatului final. Se creează astfel, de multe ori, situaţia în care comentarea soluţiei, a sensului fizic, deci aspectul esenţial din punctul de vedere al ingineriei chimice, să nu mai poată fi realizată decît parţial. În condiţiile actuale, în care este disponibilă o gamă din ce în ce mai extinsă de calculatoare electronice, se impune utilizarea lor cît mai intensivă şi în acest domeniu. Aceasta cu atît mai mult cu cît în cercetarea modernă de inginerie chimică se depun eforturi de a se descrie cît mai exact procesele chimice în regimurile de lucru staţionare sau nestaţionare prin modele matematice din ce în ce mai complexe. Renunţarea la aceste mijloace constituie, deci, în mod implicit, o limitare a volumului de cunoştinţe de inginerie chimică ce pot fi transmise studenţilor şi de multe ori o încărcare nejustificată a acestora cu calcule repetitive, total nedidactice.

Nu trebuie pledat, însă, pentru eliminarea totală a calculului individual al studentului, acesta fiind absolut necesar pentru înţelegerea principiilor diferitelor metode de calcul întîlnite în ingineria chimică, formarea unor deprinderi asupra ordinelor de mărime ale parametrilor uzuali de funcţionare a utilajului chimic, ale proprietăţilor fizico-chimice pentru diferite clase de substanţe, precum şi pentru înţelegerea importanţei alegerii corecte a unităţilor de măsură a mărimilor cu care lucrează. Una sau două iteraţii de calcul sînt utile în acest sens chiar şi în situaţiile în care se soluţionează probleme mai complexe utilizînd programe de calcul automat.

Un program minimal care să poată fi aplicat cît mai curînd posibil în catedrele de inginerie chimică din ţară, în vederea integrării tehnicii de calcul în procesul de învăţămînt, ar putea cuprinde următoarele direcţii de acţiune:

— elaborarea programelor într-un limbaj şi la dimensiuni care să permită utilizarea calculatoarelor existente în dotare, la activităţile de curs, seminar, lucrări şi proiect;

— pentru prelegerile de curs, expunerea schemelor şi a diagramelor pe ecrane de dimensiuni cît mai mari, preferabil cu animaţie, pentru vizualizarea curenţilor de fluide prin săgeţi oscilante, a fazelor disperse prin bule (picături), care să simuleze mişcarea în sensul necesar, a traseelor de conducte prin culori standardizate, a dispozitivelor de automatizare prin bucle, în care să apară modul lor de acţionare etc.;

— pentru seminar, în special, aplicaţii de calcul în care să se poată demonstra rapid acţiunea fiecărei variabile în procesul studiat. Ar fi de dorit ca pentru fiecare capitol să existe cîteva probleme reprezentative, care să completeze cursul şi să accentueze latura practică şi decizională a cunoştinţelor primite;

— pentru lucrările practice, programe de achiziţie şi prelucrare automată a datelor, incluzînd şi reprezentarea lor grafică, prelucrarea statistică şi editarea de rapoarte ilustrative;

— pentru proiectele de an, pachete generale de programe care să permită soluţionarea mai multor teme de proiectare de către acelaşi student şi studiul, prin simulare, al influenţei principalilor parametri de funcţionare asupra performanţelor utilajului proiectat;

— la proiectele de diplomă, stimularea într-o mai largă măsură a muncii de programare pentru elaborarea de noi programe şi dezvoltarea celor existente, în special de proiectare a schemelor de fabricaţie folosind biblioteca de programe pe operaţii unitare în curs de constituire la catedră şi

metodele de optimizare corespunzătoare. Ar fi oportună o înţelegere între catedrele de inginerie chimică din ţară în vederea coordonării activităţilor de elaborare a programelor şi a documentaţiei de prezentare a acestora, precum şi a facilitării schimbului de programe. Printr-o colaborare multilaterală, cu schimb de idei şi programe, ne putem înscrie rapid în cursul actual al utilizării tehnicii de calcul pentru predarea, cu mijloace şi prin tehnologii moderne, a cunoştinţelor de inginerie chimică. Pentru o etapă ulterioară, va trebui să se propună cuplarea la sisteme puternice de calcul, eventual la o reţea naţională sau chiar europeană de calculatoare (EURONET), în vederea utilizării programelor didactice de inginerie chimică.

În concluzie, se poate afirma că utilizarea calculatoarelor poate aduce îmbunătăţiri în predarea disciplinelor de inginerie chimică, atît în cadrul sistemului clasic de predare, prin utilizarea unor biblioteci de programe pentru soluţionarea aplicaţiilor de calcul mai complexe, cît şi în sisteme evoluate de învăţare asistată de calculator, de tipul celor la care au fost referiri în parte prima a acestei lucrări.

Este bine să se reţină, însă, că utilizarea calculatoarelor nu constituie un panaceu de soluţionare a tuturor problemelor ingineriei chimice. Etapele de analiză a fenomenelor fizico-chimice care au loc în utilajele instalaţiilor industriale, de investigare experimentală şi teoretică a acestora, rămîn în continuare cele mai importante probleme de cercetare ale inginerului chimist. Rolul calculatorului este acela de a facilita etapele de calcul în proiectarea utilajelor şi a instalaţiilor, culegerea şi prelucrarea datelor experimentale şi reglarea automată a parametrilor tehnologici. Aşa după cum neglijarea acestui important mijloc de muncă a inginerului chimist poate fi privită ca o infirmitate profesională, exagerarea importanţei calculatoarelor în activitatea de inginerie chimică în detrimentul direcţiilor tradiţionale de cercetare nu poate să conducă la progrese reale în acest domeniu.

**Bibliografie**


1. PITARIU, H., Forum, 2, 1989, p. 37.
2. MOTARD, R. L. şi HIMMELBLAU, D. M., Computers Chem. Eng., 3, 1979, p. 213.
3. ROSE MURRAY, L. şi RIPPIN, D., Computers Chem. Eng., 3, 1979, p. 221.
4. STAINTHORP, F. P., Computers Chem. Eng., 3, 1979, p. 217.
5. MELLICHAMP, D., Computers Chem. Eng., 3, 1979, p. 225.
6. BRUSSET, H. ş.a., Computers Chem. Eng., 3, 1979, p. 231.
7. SHACHAM, M. şi CUTLIP, M., Computers Chem. Eng., 6, 1982, p. 209.
8. HIMMELBLAU, D. M., Computers Chem. Eng., 4, 1981, p. 287.
9. SHACHAM, M. şi CUTLIP, M., Computers Chem. Eng., 4, 1981 p. 215.
10. EDGAR, T. F., MAH, R. S. H. şi REKLAITIS, G. V., Chem. Eng. Progress, sept., 1985, p. 9.


## ANEXA 1

**PROGRAM DE CALCUL AL COMPOZIŢIEI LA ECHILIBRUL CHIMIC**

După declanşarea execuţiei se iniţiază un dialog calculator—utilizator prezentat în secvenţele de mai jos. Răspunsul utilizatorului este marcat prin subliniere.

**DIAGRAMA X A—T**

PROGRAMUL TRASEAZĂ DIAGRAMA PENTRU URMĂTOARELE REACŢII REVERSIBILE ELEMENTARE:

(1) A = P
(2) A = P + S
(3) A + B = P
(4) A + B = P + S

ALEGEŢI REACŢIA: *1*

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{=}} P$$

CONDIŢII:

1. CAO = 1 MOL/L
2. REACTANŢI PURI
3. ÎN RAPORT STOICHIOMETRIC
4. DENSITATE CONSTANTĂ

MODIFICĂRI: —N

DISPUNEŢI DE EXPRESII PENTRU:

(1) $k_1$ şi $k_2$
(2) $k_1$ şi KC
(3) KC
?

ALEGEŢI VARIANTA *1*

$$k_1 = k_{10}^{*} \, EXP\,(-EI/R/T)$$

$k_{10}$ = 3E + 8
EI (CAL/MOL) = 10 000

$$k_2 = k_{20}^{*} \, EXP(-E2/R/T)$$

$k_{20}$ = 3E + 19
E2 (CAL/MOL) = 30 000

O.K.? —*D*

DEFINIŢII LIMITELE DE TEMPERATURĂ

TMIN = 313 TMAX = 453
ALEGEŢI VARIANTA IZOCINETICĂ: 2
0 FĂRĂ
1 5 TEMPERATURI ECHIDISTANTE
2 MAX. 5 TEMPERATURI PRECIZATE
3 MAX. 5 VITEZE PRECIZATE

INTRODUCEŢI TEMPERATURILE
(0 DUPĂ ULTIMA VALOARE DORITĂ)

T(1) = 323
T(2) = 338
T(3) = 353
T(4) = 368
T(5) = 383

APĂSAŢI ORICE TASTĂ

**Intrat în redacţie: 20.XI.1989**

ALEXANDRU WOINAROSCHY

# Simularea dinamică a proceselor de absorbţie însoţită de reacţie chimică (I)

C.Z. :66.07:541.124

*Lucrarea prezintă modelarea în regim staţionar (partea I) şi dinamic (partea a II-a) a unui proces de absorbţie însoţită de reacţie chimică: absorbţia bioxidului de carbon în soluţii de carbonat de potasiu în coloane cu talere sită. Rezultatele obţinute cu ajutorul modelului pentru regimul staţionar, respectiv determinarea numărului de talere necesar realizării unui grad impus de absorbţie, precum şi stabilirea concentraţiilor şi temperaturilor de pe fiecare taler au stat la baza principalelor ipoteze ale modelului în regim dinamic.*

*The paper presents the modelling in stationary regime (part I) and in dynamic regime (part II) of an absorption process accompanied by a chemical reaction: absorption of carbon dioxide in solutions of potassium carbonate in columns with sieve plates. The results obtained by means of the model for the stationary model, the determination of the number of plates required to achieve an imposed level of absorption, respectively, and the establishing of the concentrations and temperatures in every plate made up the basis of the main hypothesis of the model in dynamic regime.*

*В работе описано моделирование в стационарном (часть I) и динамическом (часть II) режиме, процесса абсорбции, сопровождаемого химической реакцией: абсорбция диоксида углерода растворами карбоната калия в колоннах с сетчатыми тарелками. Результаты, полученные при помощи модели для стационарного режима, а именно определение числа тарелок, необходимых для обеспечения заданной степени абсорбции, а также установление концентраций и температур на каждой тарелке были положены в основу главных гипотез модели для динамического режима.*

Scopul principal al lucrării de faţă constă în stabilirea implicaţiilor prezenţei reacţiei chimice asupra dinamicii proceselor de absorbţie. Rezultatele sînt confruntate cu cele obţinute într-o lucrare anterioară [1] în care se prezintă simularea dinamică a proceselor de absorbţie fizică, atît în regim izoterm, cît şi neizoterm.

În lucrare se abordează un proces industrial concret, respectiv absorbţia bioxidului de carbon în soluţii de carbonat de potasiu, în prezenţa ionilor de arseniat în coloane cu talere sită, parte componentă a instalaţiei de purificare a gazelor de sinteză din cadrul tehnologiei de fabricare a amoniacului. Procesul respectiv este modelat într-o primă etapă în regim staţionar, iar în baza rezultatelor obţinute se trece apoi la simularea dinamică, ce va fi expusă în partea a doua a lucrării.

Dr. ing. ALEXANDRU WOINAROSCHY, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.

## Elaborarea modelului pentru regimul staţionar

În vederea limitării complexităţii modelului procesului în regim staţionar, se consideră în cadrul de faţă următoarele ipoteze simplificatoare:

1. Ambele faze se află pe taler în curgere cu amestecare perfectă.
2. Se neglijează variaţia căldurii sensibile a fazei gazoase.
3. Se consideră nulă rezistenţa la transferul de masă în faza gazoasă.
4. Cantităţile de lichid evaporate se neglijează.
5. Presiunea fazei gazoase în tot interiorul coloanei este presupusă constantă.
6. Coloana se consideră adiabată faţă de mediul exterior.
7. Cantităţile absorbite de dioxid de carbon nu influenţează proprietăţile fazei lichide.

Se impune următoarea discuţie asupra acestor ipoteze: în principiu, în tratarea reactoarelor cu talere gaz-lichid se adoptă modelul circulaţiei cu deplasare a gazului, atît ca fază continuă între

talere, cît şi ca fază dispersă (bule) pe talere, iar pentru lichid amestecarea perfectă este o consecinţă a barbotării. La diametre mari ale coloanei (ca în cazul absorbţiei bioxidului de carbon) pot apărea abateri de la idealitatea amestecării perfecte a fazei lichide. Încercarea de folosire a unor modele de curgere mai apropiate de realitate, introducînd termeni de dispersie axială, sau pentru zone stagnante nu şi-a găsit justificarea întrucît precizia cu care pot fi determinaţi parametrii unor astfel de modele este mică [2], ducînd la erori mai mari decît pentru modelele ideale de curgere.

Modelul circulaţiei cu amestecare perfectă a ambelor faze, deşi mai puţin folosit [3] şi mai îndepărtat de realitatea fizică a procesului, are avantajul simplităţii ecuaţiilor de conservare (în regim staţionar, ecuaţii algebrice şi nu diferenţiale, iar în regim nestaţionar, ecuaţii diferenţiale ordinare şi nu cu derivate parţiale).

Ipoteza neglijării variaţiei căldurii sensibile a fazei gazoase este justificată de valoarea mică a coeficienţilor de transfer termic (în special cel corespunzător stratului-limită gazos) şi de diferenţa mică de temperatură între cele două faze, în cazul abordat de faţă. Drept consecinţă a acestei ipoteze şi întrucît reacţia are loc în faza lichidă, rezultă izotermicitatea fazei de gaz.

Cea de-a treia ipoteză este aplicabilă, ca şi pentru alte procese caracterizate prin valori reduse ale constantei Henry, modelării cinetice a absorbţiei bioxidului de carbon în soluţii de carbonat de potasiu [4]. Drept consecinţă, presiunea parţială la interfaţă a gazului absorbit este egală cu cea din faza gazoază convectivă.

Eliminarea celei de-a patra ipoteză nu ridică probleme deosebite, fiind recomandată pentru o rafinare ulterioară a modelului.

Ipotezele 5—7 au efecte neesenţiale, fiind, oricum, sub limita de precizie a modelului dată de prima ipoteză şi de precizia determinării anumitor parametri.

În urma adoptării ipotezelor menţionate, pentru talerul $j$ (fig. 1), se pot scrie următoarele ecuaţii de bilanţ:

— bilanţul de materiale în faza gazoasă, pentru componentul absorbit $A$:

$$G(Y_{j+1} - Y_j) - N_{Aj} = 0 \tag{1}$$

— bilanţul de materiale în faza lichidă, pentru componentul absorbit $A$:

$$L(X_{j-1} - X_j) + N_{Aj} + R_{Aj} = 0 \tag{2}$$

— bilanţul termic corespunzător fazei lichide:

$$L[(1 + X_{j-1})\bar{c}_{pL}T_{j-1} - (1 + X_j)\bar{c}_{pL}T_j] + \\ + (-\Delta H_{RA})R_{Aj} = 0 \tag{3}$$

În conformitate cu modelul Danckwerts, viteza procesului de transfer de masă interfazic, respectiv fluxul molar de component $A$ ce trece prin interfaţă pe talerul $j$, este:

$$v_{Pj} = k_L c_{Ai_j} E \tag{4}$$

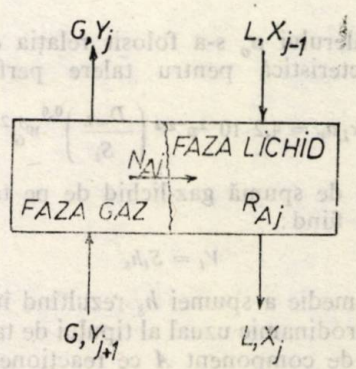



Fig. 1. Talerul $j$ cu fluxurile incidente şi emergente.

În baza legii lui Henry şi a ipotezei rezistenţei nule la transferul de masă în faza gazoasă ($p_A = p_{Ai}$), rezultă:

$$c_{Ai_j} = \frac{p_{Ai_j}}{H_A} = \frac{p_{Aj}}{H_A} \tag{5}$$

Întrucît:

$$p_{Ai_j} = Py_j = P\frac{Y_j}{1 + Y_j} \tag{6}$$

substituţia relaţiilor (5) şi (6) în relaţia (4) duce la expresia:

$$v_{Pj} = \frac{k_L PE}{H_A} \cdot \frac{Y_j}{1 + Y_j} \tag{7}$$

Debitul de component absorbit $A$, ce străbate interfaţa pe talerul $j$, este:

$$N_{Aj} = v_{Pj} \cdot a_v V_t \tag{8}$$

În ipotezele modelului Danckwerts pentru transferul de masă, factorul de amplificare a absorbţiei este:

$$E = \sqrt{1 + Ha^2} \tag{9}$$

unde modulul Hatta pentru absorbţia $CO_2$ în prezenţa ionilor de arsenit este:

$$Ha = \frac{\sqrt{D_A c_{[As(OH)_3O^-]}^k}}{k_L} \tag{10}$$

Constanta de viteză de reacţie $k$, coeficientul de difuziune al bioxidului de carbon în faza lichidă $D_A$, considerat egal cu cel al $CO_2$ în apă, precum şi constanta Henry $H_A$ pentru sistemul $CO_2$-apă au următoarele expresii [4]:

$$\lg k = 12{,}2 - \frac{2\,830}{T} \tag{11}$$

$$D_A = 9{,}8174 \cdot 10^{-10} + 2{,}298 \cdot 10^{-11} T + 6{,}297 \cdot 10^{-13} T^2 \tag{12}$$

$$\lg H_A = 5{,}3 - \frac{1\,140}{T} \tag{13}$$

Pentru calculul coeficientului parţial de transfer în faza lichidă $k_L$ şi aria interfacială raportată la

volumul talerului $a_v$ s-a folosit relaţia experimentală, caracteristică pentru talere perforate [5]:

$$k_L a_v = 4{,}2 \cdot 10^{-2} \varphi^{-2{,}2} \left( \frac{D_{mL}}{S_t} \right)^{0{,}6} w_G^{1{,}2} \qquad (14)$$

Volumul de spumă gaz-lichid de pe taler se calculează ca fiind:

$$V_t = S_t h_s \qquad (15)$$

înălţimea medie a spumei $h_s$ rezultînd în urma calculului hidrodinamic uzual al tipului de taler propus.

Debitul de component $A$ ce reacţionează în faza lichidă pe talerul $j$ este:

$$R_{Aj} = v_{Rj} V_t (1 - \varepsilon_G) \qquad (16)$$

iar viteza de reacţie pe talerul $j$ se exprimă conform cineticii de ordinul doi:

$$v_{Rj} = k c_{[As(OH)_2O^-]} c_{Aj} = k c_{[As(OH)_2O^-]} \frac{\bar{\rho}_L}{\bar{M}_L} \cdot \frac{X_j}{1 + X_j} \qquad (17)$$

Proprietăţile fizice ale fazei lichide, respectiv densitatea $\bar{\rho}_L$ şi căldura molară $\bar{c}_{pL}$ se aproximează prin relaţiile de corelare [6]:

$$\bar{\rho}_L = 940{,}86 + 11{,}354 g_{K_2CO_3} \qquad (18)$$

$$\bar{c}_{pL} = 0{,}998 \bar{M}_L - 1{,}176 \cdot 10^{-5} \bar{M}_L g_{K_2CO_3} + 7{,}912 \cdot 10^{-8} \bar{M}_L g^2_{K_2CO_3} \qquad (19)$$

Entalpia de reacţie se poate considera [7] constantă, şi anume:

$$\Delta H_{RA} = -6\,272 \text{ kcal/kmol } CO_2 \text{ absorbit.}$$

**Algoritmul de rezolvare a modelului pentru regim staţionar**

Rezolvarea ecuaţiilor modelului pentru regim staţionar urmăreşte determinarea numărului $n$ de talere corespunzătoare valorilor impuse concentraţiei în faza gazoasă a componentului absorbit la intrarea ($\boldsymbol{Y}_{n+1}$) şi, respectiv, la ieşirea ($\boldsymbol{Y}_1$) din coloană, concentraţiei acestuia în faza lichidă la intrarea ($\boldsymbol{X}_0$) în coloană, precum şi debitelor de alimentare propuse pentru fiecare fază. Se impune, de asemenea, presiunea medie în coloană şi temperatura lichidului la alimentare. Este necesară efectuarea, în prealabil, a calculului hidrodinamic al talerului prin care se stabilesc valorile unor parametri din model, cum sînt suprafaţa efectivă a talerului şi volumul spumei gaz-lichid de pe taler.

Substituţia relaţiilor (7) şi (8) în ecuaţia (1) duce la expresia:

$$G(Y_{j+1} - Y_j) - \frac{k_L a_v PEV_t}{H_A} \cdot \frac{Y_j}{1 + Y_j} = 0 \qquad (20)$$

care permite calculul explicit al mărimii necunoscute $Y_j$ în funcţie de concentraţia la intrarea în talerul $j$, $Y_{j+1}$:

$$Y_j = \frac{1}{2} \left[ Y_{j+1} - C - 1 + \sqrt{(Y_{j+1} - C - 1)^2 + 4 Y_{j+1}} \right] \qquad (21)$$

unde s-a notat cu $C$ grupul de mărimi:

$$C = \frac{k_L a_v PEV_t}{H_A} \qquad (22)$$

Aplicînd repetitiv ecuaţia (21) de la $\boldsymbol{Y}_{n+1}$ pînă la $\boldsymbol{Y}_1$ se determină numărul $n$ de talere şi concentraţiile corespunzătoare în fază gazoasă $\boldsymbol{Y}_j$.

Pentru stabilirea temperaturii şi compoziţiei fazei lichide de pe fiecare taler se procedează după cum urmează:

Se adună ecuaţiile (2) şi (3), după înmulţirea celei dintîi cu $(-\Delta \boldsymbol{H}_{RA}/\bar{c}_{pL})$ şi împărţirea celeilalte cu $\bar{c}_{pL}$, eliminîndu-se astfel termenul $R_{Aj}$ şi rezultînd expresia:

$$L \left[ (1 + X_{j-1}) T_{j-1} - (1 + X_j) T_j + \left( \frac{-\Delta H_{RA}}{\bar{c}_{pL}} \right) (X_{j-1} - X_j) \right] + N_{Aj} \left( \frac{-\Delta H_{RA}}{\bar{c}_{pL}} \right) = 0 \qquad (23)$$

Întrucît conform relaţiei (1):

$$N_{Aj} = G(Y_{j+1} - Y_j) \qquad (24)$$

iar toate valorile $\boldsymbol{Y}_j$, $j = 1 \ldots n$ sînt în acest stadiu de calcul cunoscute, se substituie relaţia (24) în relaţia (23) şi se explicitează temperatura $T_j$:

$$T_j = \frac{(1+X_{j-1})T_{j-1} + \left( \frac{-\Delta H_{RA}}{\bar{c}_{pL}} \right) \left[ X_{j-1} - X_j + \frac{G}{L} (Y_{j+1} - Y_j) \right]}{1 + X_j} \qquad (25)$$

Se înlocuiesc relaţiile (11), (20), (21) şi (24) în ecuaţia de bilanţ (2), rezultînd:

$$L(X_{j-1} - X_j) + G(Y_{j+1} - Y_j) - V_t (1 - \varepsilon_G) c_{[As(OH)_2O^-]} \frac{\bar{\rho}_L}{M_L} \cdot \frac{X_j}{1 + X_j} \cdot 10^{(12{,}2 - 2\,830/T_j)} = 0 \qquad (26)$$

Înlocuirea expresiei temperaturii $T_j$ din relaţia (25) în expresia anterioară duce la o ecuaţie neliniară în necunoscuta $X_j$, a cărei rezolvare prin metoda înjumătăţirii intervalului nu ridică nici un fel de probleme.

În final, aplicarea relaţiei (25) permite calculul temperaturii $T_j$ a fazei lichide de pe talerul $j$.

Procedura anterioară se aplică repetitiv, plecînd de la primul taler, $j = 1$, cu concentraţia $X_0$ cunoscută, pînă la talerul $n$, concentraţia $X_n$ fiind cea cu care faza lichidă părăseşte coloana.

**Aplicaţie numerică**

Pentru datele de lucru propuse, precum şi pentru mărimile obţinute prin calculul hidrodinamic al talerului, valori expuse în tabelul 1, s-a obţinut prin algoritmul de calcul anterior prezentat un necesar de 50 de talere; pentru o parte din acestea, valorile concentraţiilor şi temperaturilor sînt redate în tabelul 2.

**Tabelul 1**

| Parametru | Valoare |
|---|---|
| Debitul volumetric de gaz în condiţiile din coloană, m³/h | 3 182,3 |
| Debitul masic de soluţie, kg/h | 260 000 |
| Compoziţia fazei gazoase la alimentare, fracţii molare: | |
| — bioxid de carbon | 0,15 |
| — azot | 0,2125 |
| — hidrogen | 0,6375 |
| Concentraţia bioxidului de carbon la ieşirea din coloană, fracţii molare | 0,01 |
| Concentraţia ionilor de arsenit din soluţie, kmol/m³ | 0,41 |
| Concentraţia carbonatului de potasiu din soluţie, % masă | 20 |
| Temperatura medie a fazei gazoase, °C | 70 |
| Temperatura soluţiei la intrarea în coloană, °C | 60 |
| Presiunea medie din coloană, atm | 17 |
| Diametrul coloanei, m | 1,4 |
| Suprafaţa efectivă a talerului, m² | 1,101 |
| Înălţimea pragului deversor, m | 0,025 |
| Înălţimea medie a spumei de pe taler, m | 0,194 |
| Fracţia volumului fazei de gaz de pe taler | 0,5 |
| Fracţia de suprafaţă perforată a talerului, % | 7 |

**Tabelul 2**

| Talerul $j$, | $Y_j \cdot 10^2$ | $X_j \cdot 10^5$ | $T_j$, °C |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,9746 | 2,7236 | 60,03 |
| 5 | 1,2411 | 3,4408 | 60,18 |
| 10 | 1,6774 | 4,5700 | 60,42 |
| 15 | 2,2640 | 6,0043 | 60,75 |
| 20 | 3,0498 | 7,8201 | 61,18 |
| 25 | 4,0982 | 10,0631 | 61,77 |
| 30 | 5,4893 | 12,7182 | 62,54 |
| 35 | 7,3220 | 15,7241 | 63,56 |
| 40 | 9,7150 | 18,9132 | 64,88 |
| 45 | 12,8054 | 22,0108 | 66,59 |
| 50 | 16,7438 | 24,6353 | 68,76 |

Concentraţiile foarte reduse ale componentului absorbit în faza lichidă evidenţiază că reacţia chimică este foarte rapidă în raport cu absorbţia fizică, etapa determinantă de viteză a procesului fiind, deci, transferul de masă interfazic.

Se observă creşterea redusă a temperaturii lichidului în lungul coloanei, fapt ce constituie un argument suplimentar în favoarea ipotezei izotermicităţii sistemului.

## Concluzii

Ipotezele propuse pentru descrierea procesului absorbţiei bioxidului de carbon în soluţii de carbonat de potasiu în regim staţionar au dus la un model simplu şi, totuşi, destul de corect. Un argument al acestei afirmaţii îl constituie faptul că o coloană industrială, funcţionînd în condiţii apropiate de cele ale aplicaţiei numerice exemplificative din cadrul lucrării, conţine 46 de talere, cifră comparabilă cu cea calculată, respectiv 50.

**Notaţii**

$a_v$ — aria interfacială raportată la volumul talerului, m²/m³

$c_{Aij}$ — concentraţia componentului absorbit la interfaţă pe talerul $j$, kmol/m³

$c_{Aj}$ — concentraţia componentului absorbit în soluţie pe talerul $j$, kmol/m³

$c_{[As(OH)_2O^-]}$ — concentraţia ionilor de arsenit din soluţie, kmol/m³

$\bar{c}_{pL}$ — căldură molară medie a fazei lichide, kcal/kmol·grd

$D_A$ — coeficientul de difuziune în faza lichidă a gazului absorbit, m²/s

$D_{mL}$ — debitul masic al fazei lichide, kg/h

$E$ — factorul de amplificare a absorbţiei datorită prezenţei reacţiei chimice

$G$ — debitul molar de gaz inert purtător, kmol/s

$g_{K_2CO_3}$ — concentraţia procentuală masică a $K_2CO_3$ în soluţie, %

$H_A$ — constanta lui Henry, atm·m³/kmol

$Ha$ — modulul Hatta

$\Delta H_{RA}$ — entalpia reacţiei chimice raportată la componentul A, kcal/kmol A abs.

$h_s$ — înălţimea spumei (sistemului dispers gaz-lichid) de pe taler, m

$k$ — constanta de viteză de reacţie, m³/kmol·s

$k_L$ — coeficientul parţial de transfer de masă raportat la filmul de lichid, m/s

$L$ — debitul molar de lichid absorbant, kmol/s

$\bar{M}_L$ — masa moleculară medie a fazei lichide, kg/kmol

$n$ — numărul total de talere al coloanei

$N_{Aj}$ — fluxul molar de component absorbit transferat interfazic pe talerul $j$, kmol/s

$P$ — presiunea totală medie din coloană, atm

$p_{Aj}$ — presiunea parţială a componentului absorbit pe talerul $j$, atm

$p_{Ai_j}$ — presiunea parţială la interfaţă a componentului absorbit pe talerul $j$, atm

$R_{Aj}$ — fluxul molar de component $A$ reacţionat în faza lichidă a talerului, $j$ kmol/s

$S_t$ — suprafaţa efectivă a talerului, m²

$T_j$ — temperatura fazei lichide de pe talerul $j$, K

$v_{Pj}$ — viteza procesului de transfer de masă interfazic de pe talerul $j$, kmol/m² s

$v_{Rj}$ — viteza reacţiei chimice din faza lichidă a talerului $j$, kmol/m³ s

$V_t$ — volumul suspensiei gaz-lichid de pe taler, m³

$w_G$ — viteza fictivă a gazului în coloană, m/s

$X_j$ — raportul molar al componentului absorbit liber în faza de lichid pe talerul $j$

$Y_j$ — raportul molar al componentului absorbit în faza de gaz a talerului $j$

$y_j$ — fracţia molară a componentului absorbit în faza de gaz a talerului $j$

$\varepsilon_G$ — fracţia volumului fazei de gaz de pe taler

$\varphi$ — fracţia de suprafaţă perforată a talerului, %

$\rho_L$ — densitatea medie a fazei lichide, kg/m³

**Bibliografie**


1. WOINAROSCHY, A., Rev. Chim. (Bucureşti), **40**, nr. 9—10, 1989, p. 824.
2. JUVEKAR, V. A. şi SHARMA, M. M., Trans. Inst. Chem. Engrs., **55**, 1977, p. 77.
3. FROMENT, F. G. şi BISHOFF, B. K., „Chemical reactor analysis and design", John Wiley & sons, New-York, 1979.
4. DANCKWERTS, P. V. şi SHARMA, M. M., Chem. Eng., **42**, 1966, p. CE 394.
5. MIHAIL, R. şi MUNTEAN, O., „Reactoare chimice", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.
6. LANDOLT-BORNSTEIN, „Numerical Data, Functional Relationship in Science and Technology", Gr. IV, **16**, Springer Verlag, Berlin, 1979.
7. CALISTRU, C. ş.a., „Tehnologia îngrăşămintelor minerale", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984.



**Intrat în redacţie: 15.XII.1989**

ION SILVESTRU ANCA
MIHAI LAZĂR

# Tehnici neconvenţionale în proiectarea asistată de calculator a sistemelor tehnice

C.Z.:66(083.9):681.3

*Lucrarea prezintă sistemul informatic PLUS-ULTRA care rezolvă probleme concrete din activitatea de proiectare a sistemelor tehnice prin utilizarea facilităţilor oferite de mediul de programare LISP. Este prezentată structura de bază a sistemului informatic şi sînt evidenţiate caracteristici ale tehnicilor neconvenţionale de elaborare software de aplicaţie.*

*The paper presents the PLUS-ULTRA informatic system which solves concrete problems from the activity of design of the technical systems by using the facilities offered by the LISP programming medium. The basic structure of the informatic system is presented and characteristics of the nonconventional techniques of developing the application software. áre emphásized.*

*В работе описана информационная система ПЛЮС-УЛЬТРА, которая решает конкретные проблемы в работах по проектированию технических систем с использованием удобств предоставляемых средством программирования ЛИСП. Представлена основная структура указанной информационной системы и подчёркнуты характеристики неконвенциональных технических приемов для разработки используемого software*

În rezolvarea problemelor practice cu ajutorul tehnicii de calcul, modul de abordare a fost cerut mai degrabă de posibilităţile de software existente şi, rareori, de evoluţia reală a aplicaţiei respective. Parcurgerea fazelor unei aplicaţii în secvenţă de operaţii elementare presupune un grad avansat de particularizare a problemei practice. Generalizările care se pot face în aceste cazuri sînt datorate mai ales calităţilor modelului matematic.

Există însă instrumente informatice care permit abordarea problemelor practice independent de conţinutul lor concret. Ele permit manipularea simbolică a entităţilor aplicaţiei şi tratarea lor într-un mod necunoscut a priori, dar rezultat din evoluţia ansamblului acestor entităţi. Un astfel de proces tinde să se apropie de procesele gîndirii umane, în care rezolvarea unei probleme noi nu este cunoscută dinainte, ci se face pe măsura dobîndirii în timp a unor informaţii consistente favorabile, ca rezultat al unor funcţii subordonate.

În această direcţie se îndreaptă şi sistemul de programe denumit PLUS-ULTRA, realizat sub mediul de programare LISP [1].

Ing. ION SILVESTRU ANCA, Societatea Comercială Softchim — Bucureşti.
Ing. MIHAI LAZĂR, Institutul de Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Industria Chimică şi Petrochimică — Bucureşti.

## Prezentare generală

PLUS-ULTRA este un sistem informatic care îşi propune să realizeze autonom faze din activitatea de proiectare tehnologică din industria chimică şi petrochimică. Mai mult decît atît, sistemul oferă un cadru software pentru orice faze similare de proiectare din industrie.

PLUS-ULTRA abordează sistemele tehnice prin componentele specializate (fig. 1):

A. Definirea contextului dinamic de proiectare (CONT);

B. Descrierea arhitecturii aplicaţiei (HIT);

C. Crearea şi gestiunea bazei de date globală (BAZ);

D. Elaborarea de documentaţie tehnico-economică prin prelucrări specifice (SUSI).

În LISP prelucrările sînt concentrate în funcţii şi o anumită prelucrare are loc în decursul evaluării funcţiei respective. Această evaluare se desfăşoară într-un context care cuprinde starea momentană a tuturor obiectelor LISP accesibile funcţiei.

În implementarea sistemului PLUS-ULTRA, conceptul de context a fost folosit într-un mod variat. Astfel, totalitatea noţiunilor, care sînt folosite în sistemul tehnic abordat, au fost asimilate unor entităţi cu structură complexă numite atomi simbolici, a căror mulţime formează un context de proiectare. Acesta este un context dinamic deoarece se poate modifica în timp, pe parcursul lanţului dinamic de evaluare a funcţiilor LISP.

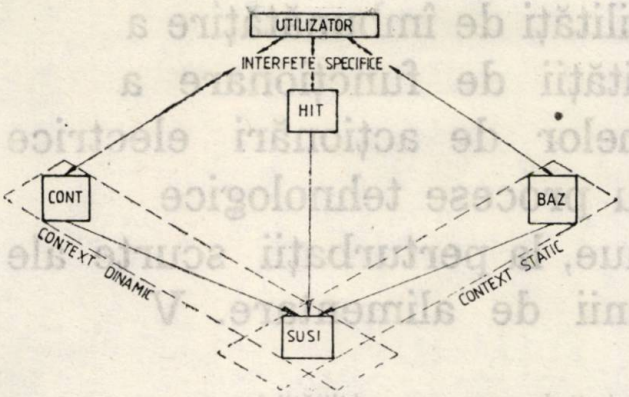



Fig. 1. Structura de bază a sistemului informatic PLUS–ULTRA

De asemenea, pe parcursul prelucrărilor, pot fi necesare asociaţii extrem de variate între obiectele bazei de date globale. Gruparea obiectelor în bază după criterii determinate de asociaţiile posibile ar fi mult mai puţin eficientă decît o grupare în contexte corespunzătoare tipurilor obiectelor. Furnizarea directă a obiectelor din contextul de tipul respectiv duce la eficienţă sporită în mecanismul intern de prelucrare. Gruparea obiectelor după tip are avantaje de sistematizare şi prelucrare a informaţiilor şi ţine seama, prin componente structurale specifice, de relaţiile interobiecte. Acestea sînt contexte statice. Ele nu se modifică în timp şi doar furnizează elemente pentru contextul dinamic de proiectare.

Legat de contextul dinamic, PLUS-ULTRA rezolvă problema controlării lui explicite printr-un mecanism de gestiune contextuală specific LISP-ului.

Acesta presupune realizarea unor expresii funcţionale de tip CLOSURE, care conţin funcţii de prelucrare, împreună cu o parte a contextului lor de evaluare. Pe parcursul lanţului dinamic de evaluare, apelul unei asemenea funcţii generează o copie actualizată a acesteia, salvînd în aceasta rezultatele prelucrărilor din contextul curent. Contextul curent a fost în prealabil extins cu contextul specific funcţiei extras din expresia CLOSURE.

Un alt concept preluat din LISP este acela de listă. Lista reprezintă un şir de expresii simbolice delimitat de paranteze. O expresie simbolică poate fi un atom, o listă sau o pereche cu punct. Modalitatea recursivă de definire, folosită şi în cazul listei, este frecventă în LISP. În implementarea sistemului PLUS-ULTRA, listele au fost într-un mod variat folosite, de la simple şiruri de atomi numerici la şiruri de perechi cu punct (sau liste de asociaţie) şi la apeluri de funcţii.

## Caracteristici ale unor sisteme tehnice

Există sisteme tehnice în care stabilirea valorii diferitelor mărimi şi obiecte nu este esenţială, importante fiind proprietăţile obiectelor şi relaţiile dintre ele. O eventuală transpunere pe calculator a acestor sisteme nu trebuie să urmărească transformarea tuturor informaţiilor problemei în numere, ci să le prelucreze simbolic. O astfel de prelucrare se desfăşoară în contexte dependente de evoluţia procesului prelucrării. În aceste contexte apelurile identice ale unei funcţii în momente diferite pot să dea rezultate diferite. Faptul este posibil datorită modificării în timp a contextului.

De asemenea, tehnici neconvenţionale de abordare sînt necesare în aplicaţii cu o mare variaţie de prelucrări funcţionale, deoarece permit o reprezentare identică în programe a datelor şi funcţiilor. În aceste tehnici, datele nu mai necesită zone de memorie separate, gestionate special, ci pot fi integrate direct în programe. Avînd aceeaşi reprezentare, conţinutul funcţiilor poate fi modificat la fel de uşor ca şi datele.

O altă necesitate a tehnicilor neconvenţionale rezultă din aplicaţiile care îşi propun generarea automată a unor soluţii cu explicaţii asupra mersului prelucrărilor şi justificarea rezultatelor. În plus, ele permit intervenţia directă a utilizatorului în desfăşurarea prelucrărilor nu numai sub forma unor date cerute de programe, ci şi prin expresii funcţionale.

Dezideratele prezentaate au apărut în analiza unor sisteme tehnice reale şi au dus la realizarea sistemului informatic PLUS-ULTRA. Componentele lui au fost realizate sub mediul de programare LISP.

Eficienţa de programare a acestui limbaj a fost frecvent probată pe parcursul implementării.

## Concluzii

Sistemul informatic PLUS-ULTRA foloseşte tehnici neconvenţionale în rezolvarea prelucrărilor din unele sisteme tehnice. Componentele lui funcţionează atît separat, cît şi integrat, cu rezultate practice utile în activitatea de proiectare şi execuţie.

**Bibliografie**

1. GIUMALE, C. ş.a., LISP. 1 şi 2, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1987.

**Intrat în redacţie: 23.III.1990**

GHEORGHE IJAC
GHEORGHE CEPOIU
MIRCEA P. DIACONESCU
GHEORGHE SAVITESCU
HORAȚIU V. ZĂRNESCU
VASILE MUNCACIU

# Posibilități de îmbunătățire a stabilității de funcționare a sistemelor de acționări electrice pentru procese tehnologice continue, la perturbații scurte ale tensiunii de alimentare. V

C.Z.: 621.3.015''74''

*În lucrare se expun succint, cîteva soluții de creștere a stabilității în funcționare a sistemelor de acționare cu motoare asincrone și sincrone. Ultimele sînt concretizate în instalații, convențional denumite SINCROOPT, de comandă și optimizare a acționărilor cu motoare sincrone. Se dau detalii privind probele efectuate în cadrul cercetărilor experimentale întreprinse asupra sistemelor de acționare a unor mașini centrifugale, constituite cu instalațiile SINCROOPT. Rezultă creșterea stabilității în funcționare a acționărilor, astfel constituite, la perturbații de tensiune pînă la 10 s.*

*This paper presents several answers regarding the functioning stability of the driving systems with asynchronous and synchronous motors. The latter are used in equipments known as SINCROOPT for the control and optimization of the synchronous motor drivings. Details are given on the tests performed during the study of the driving systems of centrifugal engines consisting of SINCROOPT equipment. The functioning stability of the drivings to voltage disturbances of 10 s grows.*

*В работе кратко излагается несколько решений повышения устойчивости систем задействования асинхронными и синхронными моторами. Последние конкретизированы в установках, условно называемых СИНКРООПТ, для управления и оптимизации задействования при помощи синхронных электродвигателей. Приводятся подробности по осуществленным в рамках экспериментального исследования пробам по системам задействования некоторых центробежных машин, оснащенных установками СИНКРООПТ. В результате достигается увеличение стабильности при функционировании задействования образованного описанным методом, при нарушениях напряжения до 10 с.*

## V. Soluții de creștere a stabilității de funcționare a SAE din PTRCF

În partea a IV-a, 3, au fost prezentate unele posibilități de utilizare integrală a rezervelor de stabilitate a SAE din PTRCF, așa cum au rezultat ele în capitolele II. 2; 3.1 (fig. 21—26) și 3.2 (fig. 28—30). Din acestea rezultă că *SAE* cu *MAS* ale *ML* centrifugale nu prezintă instabilitate dinamică la perturbații scurte de tensiune, în schimb unele *SAE* cu *MAS* ale *ML* cu regim pulsator de funcționare (compresoarele cu piston) au o aptitudine dinamică scăzută la aceste perturbații, ca CGM 440 MAS, iar altele, ca CO 300 MAS, chiar mai scăzută decît *SAE* cu *MS*. De asemenea, toate *SAE* cu *MS* prezintă stabilitate scăzută mai ales la $\alpha$ mică (profunzimi mari).

Se impune, deci, adoptarea unor soluții pentru creșterea stabilității dinamice a acestor tipuri de *SAE* [38].

### 1. *Soluții pentru* SAE *cu* MAS *ale* ML *cu regim pulsator de funcționare*

1.1. O primă soluție ar consta în creșterea $s_{cr}$, astfel încît aceasta să nu fie depășită la decelerarea *SAE* pe timpul perturbației. Aceasta se poate realiza prin introducerea în circuitul rotoric al *MAS* a unor rezistențe sau reactanțe suplimentare fie în regim permanent de funcționare, în cazul *MAS* cu rotor bobinat, fie numai temporar, pe timpul regimului tranzitoriu provocat de perturbație [7, 16, 39].

1.2. O a doua soluție ar consta în descărcarea automată a sarcinii *ML* la depășirea $s_{cr}$. Pentru aceasta ar fi necesară montarea pe refularea *ML* a unor rezervoare-tampon de volum suficient, astfel încît valorile parametrilor de utilizare în proces, ale *SAE*, să rămînă în limitele admise de

Nota a IV-a a apărut în Rev. Chim. (București), 41, nr. 5-6, 1990, p. 479.

Ing. GHEORGHE IJAC, ing. GHEORGHE CEPOIU și ing. VASILE MUNCACIU, Combinatul de Îngrășăminte Chimice, Tîrgu-Mureș.
Dr. ing. MIRCEA P. DIACONESCU și ing. GHEORGHE SAVITESCU, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Electrotehnică.
Dr. ing. HORAȚIU V. ZĂRNESCU, Institutul de Învățămînt Superior Tîrgu-Mureș.

procesul în care sînt încadrate, respectiv mărirea volumului acestor rezervoare, acolo unde ele de jaexistă

În lucrarea [7] se prezintă şi alte soluţii, bazate pe înmagazinarea de energie cinetică în organele în mişcare ale *SAE*.

2. *Soluţii pentru* SAE *cu* MS

Unele *SAE* cu *MS* pornesc în sarcină plină, *MA* fiind prevăzut cu o colivie de pornire şi amortizare dimensionată corespunzător. La altele, colivia de pornire este dimensionată numai pentru o pornire în sarcină redusă.

În ambele cazuri, se poate aplica un procedeu de creştere a stabilităţii dinamice în funcţionare a *SAE*, faţă de aptitudinea naturală de funcţionare în regim sincron, bazată pe trecerea, comandată automat, în regim asincron, la pierderea stabilităţii dinamice în funcţionare în sincron (depăşirea $\delta_{cr}$). În ambele cazuri se utilizează posibilităţile *SAE* cu *MS* de funcţionare de scurtă durată — pe durata procesului tranzitoriu provocat de perturbaţie — în regim asincron dezexcitat [12].

2.1. Pe acest principiu s-au conceput o metodă şi o instalaţie pentru menţinerea în funcţiune a *SAE* cu *MS* la perturbaţii scurte ale tensiunii de alimentare [40, 41].

2.2. Pe acelaşi principiu (procedeu) şi perfecţionînd metoda şi instalaţia de la 2.1., s-a realizat o instalaţie [30, 42] pentru menţinerea în funcţiune a *SAE* cu *MS* la variaţii şi întreruperi de tensiune mai lungi de 3 s. Instalaţia utilizează traductoare, aparate, dispozitive aşa cum se arată în lucrările [31, 32, 35, 36, 43].

2.3. Beneficiind de experienţa acumulată în cercetările întreprinse pentru realizarea instalaţiei menţionate la cap. 2.2 şi a dispozitivelor sale componente [31, 32, 35, 36, 43] şi din cercetările privind comportarea *SAE* constituit cu această instalaţie la perturbaţiile de tensiune de tip microîntreruperi, s-a conceput o nouă metodă şi, corespunzător, noi scheme logice, de principiu, pentru noi instalaţii [12, 44] pentru menţinerea în funcţiune a *SAE* cu *MS* la mai multe tipuri de perturbaţii în funcţionare — goluri, variaţii şi microîntreruperi de tensiune, scăderi ale frecvenţei acesteia, subtensiuni de excitaţie etc.

Pe bază de contracte de cercetare ştiinţifică, Institutul Politehnic — Iaşi (în calitate de cercetător şi executant) a realizat, după aceste scheme, două noi instalaţii [45—47], denumite de către cercetător-executant „SINCROOPT — prototip 1 — pentru o acţionare" [46] şi „SINCROOPT — prototip 2 — pentru un grup de acţionări" [47].

*a.* Instalaţia SINCROOPT prototip 1 este concepută şi realizată astfel încît să poată fi utilizată în mai multe variante şi subvariante, corespunzător diferitelor *SAE* cu *MS* — cu *ML*: centrifugale, cu caracteristică mecanică rigidă sau cu regim de funcţionare pulsator.

Pentru ultimul tip de *ML* se utilizează şi soluţia de la cap. 1.2., corespunzătoare regimului tranzitoriu asincron, la $s > s_{cr}$ de pe caracteristica mecanică statică din acest regim [44—46].

*b.* Instalaţia SINCROOPT prototip 2 este realizată pentru un grup de 5 *SAE* cu *MS* a unor *ML* centrifugale. Ea poate fi realizată, însă, şi pentru un grup mai numeros de *SAE*, racordate la mai mult de două secţii de bare de alimentare, constituit din *ML* de tipuri diferite [44, 45, 47]. De asemenea, fiind concepută pentru *SAE* ale unei linii sau faze tehnologice sau chiar ale unui *PTRCF*, este dotată cu circuite proprii de supraveghere, protecţie, semnalizare şi automatizare, pentru cazurile de deranjamente proprii [45].

Schemele logice, de principiu, pentru instalaţia SINCROOPT prototip 1 şi schema de principiu a structurii instalaţiei SINCROOPT prototip 2 sînt prezentate detaliat în [12, 44, 48].

3. *Cercetări experimentale privind comportarea* SAE *cu* MS *a unor* ML *centrifugale, constituite cu instalaţiile SINCROOPT*

3.1. Cu instalaţia de la cap. 2.2 s-au efectuat cercetări de comportare a PAI 250 MS 5 din figura 45 la microîntreruperi ale tensiunii de alimentare, realizate voit, prin RAR-uri ale *F*2, cu pauze cuprinse între 0,68 şi 3,70 s, şi la sarcini ale *ML* ca cele din tabelul 7 [49], în care s-au notat, pe lîngă numărul probelor şi al oscilogramelor şi oscilo-perturbogramelor înregistrate la probe, şi gradul de deschidere a vanei de refulare.

În tabelul 7, în coloana 4, proba 46/I, I.*RAR* şi II.*RAR* sînt două *RAR*-uri consecutive ale lui *F*2, iar III.*RAR* a urmat după primele două şi este al lui IM5.

O parte din rezultatele acestor cercetări experimentale, exprimate în oscilogramele mărimilor de stare ale regimurilor tranzitorii electromagnetice ale *MS* provocate de perturbaţii şi ale modului de lucru al instalaţiei — deci comportarea ansamblului *SAE* cu *MS* astfel constituit — au fost redate în [50—53].

3.2. Cu instalaţia menţiontată în cap. 2.3.—*a* s-au efectuat cercetări privind comportarea PAI 250 MS 5 din figura 45, astfel:

a. La aceleaşi tipuri de perturbaţii ca la paragraful 3.1, conform tabelului 8.

b. La perturbaţii mai complexe — constînd din cîte două *RAR*-uri consecutive ale întrerupătorului din amonte al *LES* de alimentare *L*11 (fig. 45) — fără a se utiliza cablu-fir pilot între acesta şi întrerupătoarele *F*2 sau *IM*5 — conform tabelului 9.

c. Poate cele mai elocvente, în ceea ce priveşte performanţele instalaţiilor de la cap. 2.3. şi utilitatea lor în scopul propus, sînt rezultatele cercetărilor de comportare a aceluiaşi *SAE* cu *MS* 5 la variaţii de tensiune, de asemenea, realizate voit, prin alimentarea insulară a *SAE* de la un turbogenerator propriu al *CIC*. Variaţiile de tensiune la care a fost supus *SAE* au avut o profunzime de pînă la 0,59 $U_n$ ($\alpha = 0{,}41$) şi o durată de peste 10 s, conform tabelului 10.

d. Cele mai multe din rezultatele acestor cercetări experimentale, reprezentate prin oscilogramele mărimilor de stare ale *SAE* ce redau procesele

**Tabelul 7**

PROBELE EFECTUATE LA CERCETĂRILE EXPERIMENTALE CU PAI 250 MS 5 ŞI MODELUL EXPERIMENTAL AL INSTALAŢIEI DE LA CAP. 2.2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| 6/I | 20/I | 1 | RAR | 3,00 | 5 |
| 7/I | 21/I | a | P | — | 0 |
| 8/I | 22/I | b | RAR | 3,50 | 5 |
| 9/I | 23/I | c | P | — | 0 |
| 10/I | 24/I | — | RAR | 3,50 | 5 |
| 11/I | 25/I | — | P | — | 0 |
| 12/I | 26/I | 2 | RAR | 2,00 | 5 |
| 13/I | 27/I | — | RAR | 1,00 | 5 |
| 14/I | 28/I | 3 | RAR | 1,12 | 5 |
| 15/I | 29/I | 4 | RAR | 1,12 | 5 |
| 16/I | 30/I | 5 | RAR | 1,15 | 20 |
| 17/I | 31/I | 6 | RAR | 1,13 | 50 |
| 18/I | 32/I | 7 | P | — | 0 |
| 19/I | 33 | 8 | RAR | 1,15 | 75 |
| 20/I | 34/I | 9 | RAR | 1,15 | 100 |
| 21/I | 35/I | 10 | RAR | 1,15 | 100 |
| 22/I | 36/I | 11 | P | — | 0 |
| 23/I | 37/I | d | RAR | 2,50 | 5 |
| 24/I | — | 12 | RAR | 2,58 | 100 |
| 25/I | — | 13 | RAR | 3,62 | 5 |
| 26/I | 38/I | — | P | — | 0 |
| 26b/I | — | 14 | RAR | 2,20 | 5 |
| 27/I | 39/I | 15 | RAR | 1,16 | 100 |
| 28/I | 40/I | 16 | RAR | 2,68 | 100 |
| 29/I | 41/I | 17 | RAR | 3,70 | 100 |
| 30/I | 42/I | 18 | RAR | 3,70 | 100 |
| 31/I | 43/I | 19 | RAR | 0,68 | 100 |
| 32/I | 44/I | 20 | RAR | 0,74 | 100 |
| 32b/I | — | 21 | RAR | 0,74 | 100 |
| 33/I | 45/I | 22 | RAR | 1,20 | 100 |
| 34/I | 46/I | 23 | RAR | 1,15 | 100 |
| 35/I | 47/I | 24 | RAR | 2,02 | 100 |
| 36/I | 48/I | 25 | RAR | 2,86 | 100 |
| 37/I | 49/I | 26 | RAR | 2,86 | 100 |
| 38/I | — | 27 | RAR | 0,68 | 100 |
| 39/I | — | 28 | RAR | 1,11 | 100 |
| 40/I | — | 29 | RAR | 2,12 | 100 |
| 41/I | — | 30 | RAR | 2,58 | 100 |
| 42/I | 50/I | — | O | — | 0 |
| 43/I | 51/I | 31 | P | — | 0 |
| 44/I | — | 32 | P | — | 0 |
| 45/I | — | 33 | RAR | 1,20 | 5 |
| 46/I | 52/I | 34 | I.RAR | 0,70 | 100 |
| | | | II.RAR | 2,15 | |
| | | | III.RAR | 0,44 | |
| 47/I | 53/I | 35 | RAR-F | 1,17 | 100 |
| 48/I | 54/I | 36 | RAR-F | 2,18 | 100 |
| 49/I | 55/I | 37 | RAR-F | 2,65 | 100 |
| 50/I | — | 38 | RAR-F | 3,20 | 100 |
| 51/I | 56/I | 39 | RAR-F | 3,18 | 100 |
| 52/I | 57/I | 40 | RAR-F | 3,70 | 100 |
| 53/I | 58/I | 41 | L | — | 0 |
| 54/I | — | 42 | P | — | 0 |
| 55/I | 59/I | — | RARA | 0,50 | 100 |
| 56/I | 60/I | — | RAR | 1,00 | 100 |
| 57/I | 61/I | — | RAR | ≈2,00 | 100 |
| 58/I | 62/I | — | RAR | ≈2,50 | 100 |
| 59/I | 63/I | — | RAR | ≈3,50 | 100 |
| 60/I | 64/I | — | RAR | 3,00 | 100 |

*Notă*: *1* — numărul de ordine al probei; *2* — numărul oscilogramei înregistrate la probă; *3* — numărul osciloperturbogramei; *4* — denumirea probei, după denumirea perturbaţiei realizate voit în scop de cercetare, notîndu-se cu *P* — procesele tranzitorii de pornire; cu *O* — cele de oprire şi cu *L* — lansare; *5* — durata pauzei de RAR,s; *6* — procentul de deschidere a vanei de refulare.

tranzitorii ale *MS*, provocate de perturbaţiile din tabelele 8, 9 şi 10 sînt cuprinse în [44, 49, 54]. Exemple de comportare sînt date şi în lucrările [52, 55].

3.3. Cu instalaţia de la cap. 2.3.b. s-au efectuat cercetări privind comportarea individuală a fiecărei PAI 250 MS 1 la 5 din figura 45 şi în grup a PAI 250 MS 4 cu PAI 250 MAS 6 şi a PAI 250 MS 4 şi 5 cu PAI 250 MAS 6, la microîntreruperi în alimentare aşa cum s-a arătat la cap. 3.1.

Probele efectuate s-au prezentat în lucrările [49, 56]. Exemple de comportare, individuală şi în grup au fost comunicate în [57—62].

a. În figura 46 se prezintă un exemplu de comportare individuală a PAI 250 MS 2 comandat de SINCROOPT prototip 2 la un *RAR-F*1 cu pauza de 3,01 s, urmată de un *RAR* a *IM* 2 cu pauza de 0,35 s, separate de o revenire a tensiunii din *SEI* pe o durată de 1,18 s, deci la o perturbaţie totală de tensiune realizată voit pentru cercetare de 4,54 *s*.

Comportarea este reprodusă de oscilograma 54/III înregistrată la proba 36/III, efectuată la verificarea conexiunilor instalaţiei la *MS*2. Oscilograma este împărţită pe trei secvenţe:

— 54-1, secvenţa I (oscgr. 54-1/III) redă procesul de desprindere de *SEI* şi operaţiile comandate de instalaţia aferentă;

— 54-2, secvenţa a II-a (neexpusă) redă procesul pe timpul pauzei de *RAR-F*1 (lansare în sarcină normală);

Tabelul 8

PROBELE LA MICROÎNTRERUPERI SIMPLE, EFECTUATE LA CERCETĂRILE EXPERIMENTALE CU PAI 250 MS5 ŞI SINCROOPT PROTOTIP 1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 23/II | 1/II, 1 | P | — | 0 | 125 | 15 | 2 |
| 24/II | 2/II, 1 | P | — | 0 | 125 | 15 | 2 |
| 25/II | 3/II, 1 | RAR | 2,70 | 5 | 130 | 15 | 2 |
| 26/II | 4/II, 1 | RAR | 1,20 | 5 | 130 | 16 | 2 |
| 27/II | 5/II, 1 | RAR | 1,70 | 5 | 130 | 15 | 2 |
| 28/II | 6/II, 1 | RAR | ≅ 2,70 | 5 | 130 | 16 | 2 |
| 29/II | 7/II, 1 | RAR | ≅ 3,07 | 5 | 130 | 16 | 2 |
| 30/II | 8/II, 1 | RAR | 3,67 | 5 | 130 | 16 | 2 |
| 31/II | — | P | — | 0 | 125 | 15 | 2 |
| 32/II | — | RAR | ≅ 2,00 | 5 | 130 | 16 | 2 |
| 33/II | 9/II, 1 | RAR | 3,20 | 5 | 140 | 16 | 2 |
| 34/II | 10/II, 1 | RAR | ≅ 3,00 | 50 | 200 | 21 | 2 |
| 42/II | 18/II, 2 | RAR | ≅ 2,00 | 5 | 140 | 17 | 1/1 |
| 43/II | — | RAR | ≅ 2,00 | 5 | 130 | 17 | 1/1 |
| 45/II | 19/II, 2 | P | — | 0 | 125 | 15 | 1/1 |
| 46/II | 20/II, 2 | RAR | ≅ 2,00 | 100 | 200 | 22 | 1/1 |
| 56/II | 30/II, 2 | RAR | 2,20 | 0 | 120 | 14 | 1/1 |
| 57/II | 31/II, 2 | RAR | ≅ 0,5 | 5 | 130 | 17 | 1/1 |
| 58/II | — | P | — | 0 | 125 | 230* | 1/1 |
| 59/II | — | P | — | 0 | 125 | 15 | 1/1 |
| 60/II | — | RAR | ≅ 2,00 | 100 | 200 | 22 | 1/1 |
| 61/II | 32/II, 2 | P | — | 0 | 120 | | 1/2 |

*Notă*: *1* — numărul de ordine al probei; *2* — numărul oscilogramei înregistrate la probă; *3* — denumirea probei după denumirea perturbaţiei realizate; *4* — durata pauzei de RAR, s.; *5* — procentul de deschidere a vanei de refulare; *6* — puterea SAE în regim stabilizat, kW; *7* — unghiul electric intern, în regim stabilizat, în grade electrice; *8* — exemplul/varianta schemei logice utililzate la probe.
* Sincronizat pe cuplu sincron reactiv

— 54-3 secvenţa a III-a redă: primul proces de autopornire şi prima încercare de resincronizare; a doua perturbaţie de alimentare a *SAE* şi începutul celui de-al doilea proces de autopornire şi următoarele două încercări de resincronizare, din care a doua reuşită, şi ca urmare, începutul procesului de resincronizare finală;

— 54-4 şi 54-5 — secvenţele a IV-a şi a V-a redau procesul de resincronizare care are loc pe parcursul alunecării cu $2\pi$ (2 paşi polari — o pereche de poli) a rotorului faţă de cîmpul învîrtitor statoric.

Pe oscilogramă s-au înregistrat, pe lîngă contactele releelor instalaţiei de la cap. 2.3.b., aferente *SAE* cu *MS*2, cele două principale mărimi de stare ale *MS*2: $I_s$-*MS*2 — curentul statoric şi $I_E$-*MS*2 — curentul rotoric, precum şi $U_b$-*S*1 — tensiunea de bare de alimentare aferentă.

Desfăşurarea procesului tranzitoriu şi modul de lucru al instalaţiei la probă sînt:

1) deconectarea voită a întrerupătorului *F*1 (din fig. 45); 2) comanda dată de instalaţie de declanşare a întrerupătorului de alimentare a motorului *MS*2, pentru prevenirea realimentării acestuia în regim asincron şi excitat şi, ca urmare; 3) declan-

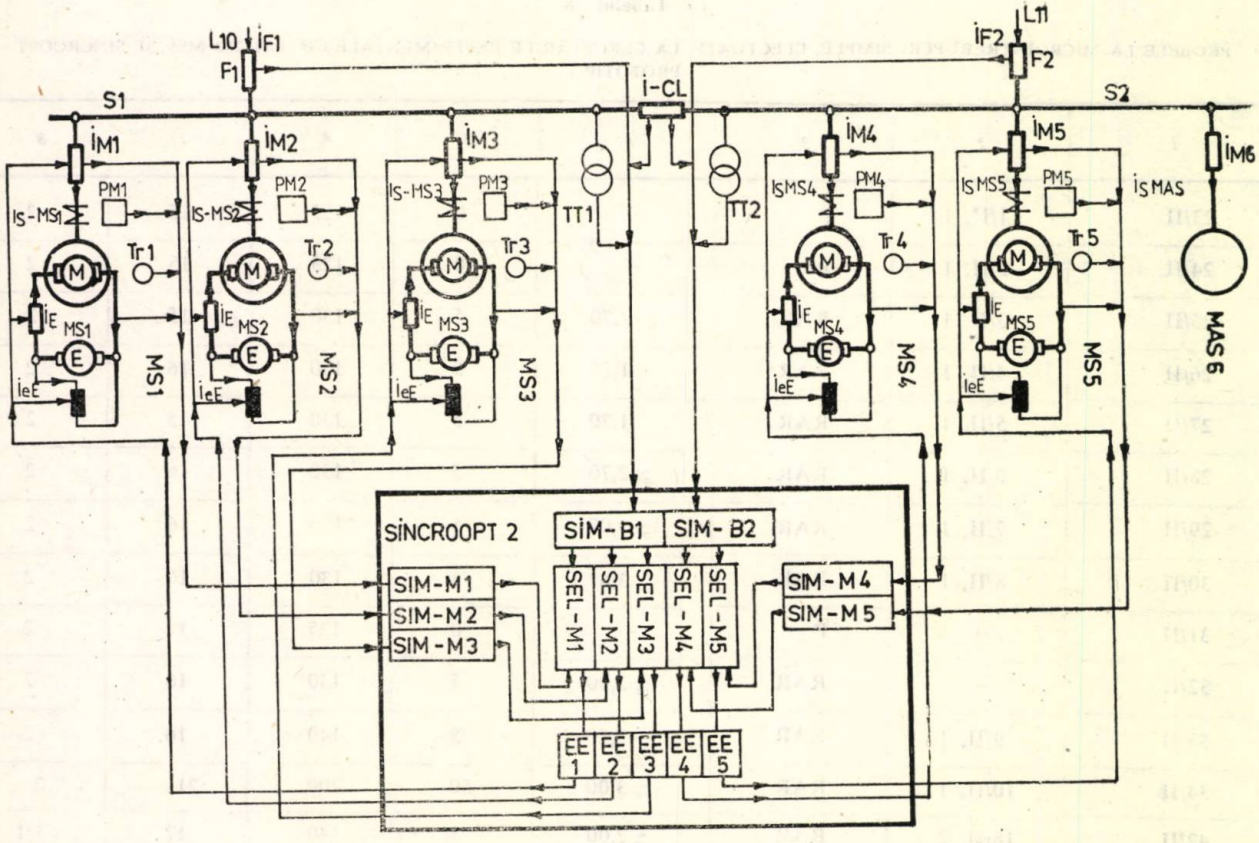



Fig. 45. Schema de distribuţie şi alimentare a motoarelor de acţionare ale pompelor centrifugale de apă industrială (PAI 250 MS din fig. 18 şi 24) şi structura şi principiul conexiunilor instalaţiei SINCROOPT prototip 2.

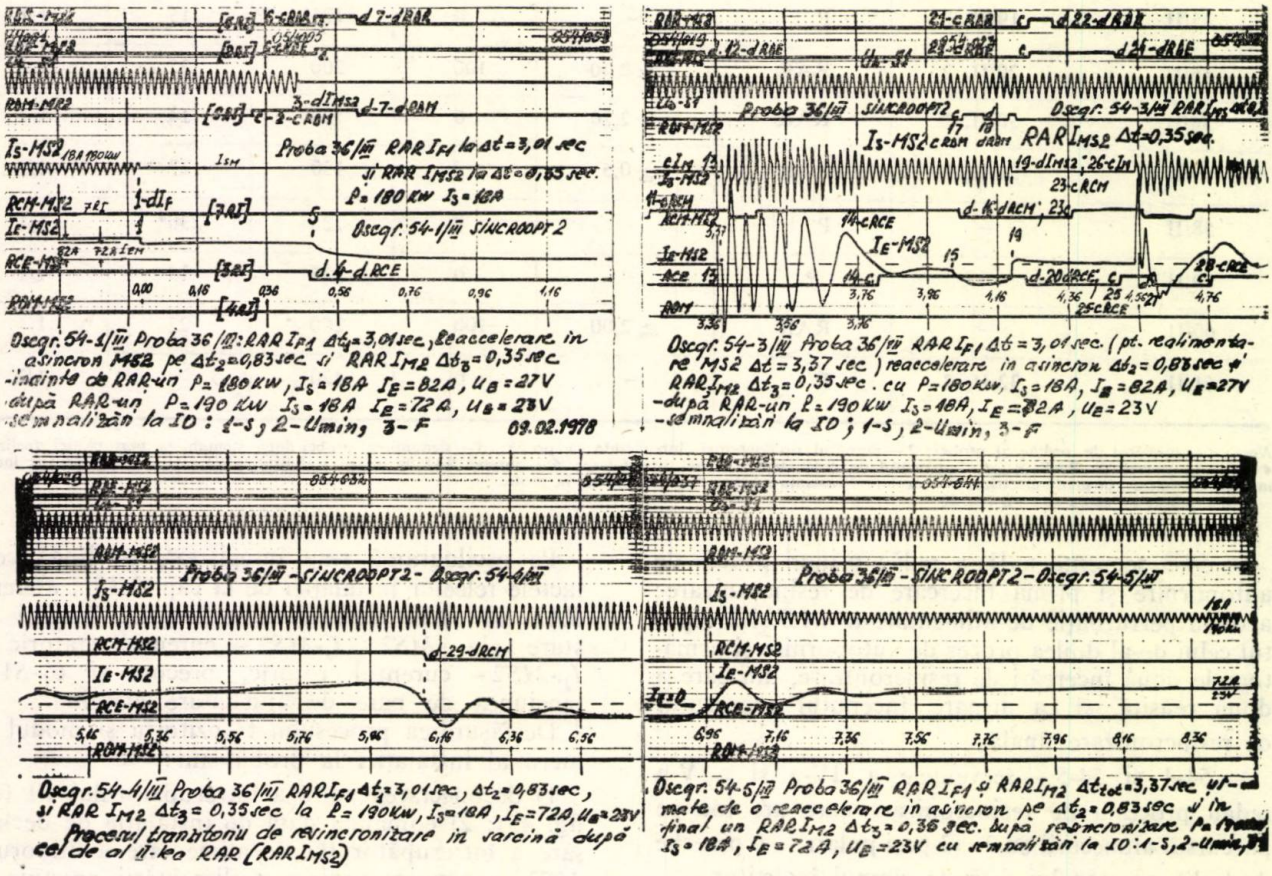



Fig. 46. Oscilograma 54/III înregistrată la proba 36/III de comportare a PAI 250 MS2, la o perturbaţie de tensiune complexă cu durata totală de 4,54 s. Secvenţele 54—1, 3, 4 şi 5/III.

**Tabelul 9**

PROBELE LA MICROÎNTRERUPERI COMPLEXE, DUBLE, CONSECUTIVE, EFECTUATE LA CERCETĂRILE EXPERIMENTALE CU PAI 250 MS5 ŞI SINCROOPT PROTOTIP 1

| *1* | *2* | *3* | *4* | *5* | *6* | *7* | *8* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 35/II | 11/II, 1 | 2,50 | 2,10 | 4,67 | ≅ 10 | 175 | 2 |
| 36/II | 12/II, 1 | 1,48 | 1,06 | 2,61 | ≅ 10 | 175 | 2 |
| 37/II | 13/II, 1 | 0,90 | 0,70 | 1,67 | ≅ 50 | 190 | 2 |
| 38/II | 14/II, 1 | ≅ 0,50 | ≅ 0,50 | ≅ 1,07 | 100 | 200 | 2 |
| 39/II | 15/II, 1 | ≅ 0,30 | ≅ 3,00 | ≅ 6,07 | 100 | 200 | 2 |
| 40/II | 16/II, 1 | 0,80 | 0,50 | 1,37 | 100 | 200 | 2 |
| 41/II | 17/II, 1 | ≅ 1,90 | ≅ 1,90 | 3,87 | 100 | 200 | 2 |
| 47/II | 21/II, 2 | 3,40 | 3,30 | 6,77 | 100 | 200 | 1/1 |
| 48/II | 22/II, 2 | 2,50 | 2,10 | 4,67 | 100 | 200 | 1/1 |
| 49/II | 23/II, 2 | 1,98 | 1,82 | 3,87 | 100 | 200 | 1/1 |
| 50/II | 24/II, 2 | ≅ 1,00 | ≅ 1,00 | ≅ 2,07 | 100 | 200 | 1/1 |
| 51/II | 25/II, 2 | 0,90 | 0,50 | 1,47 | 100 | 200 | 1/1 |
| 52/II | 26/II, 2 | 0,72 | 0,37 | 1,16 | 100 | 200 | 1/1 |
| 53/II | 27/II, 2 | ≅ 3,50 | ≅ 3,50 | ≅ 7,07 | 100 | 200 | 1/1 |
| 54/II | 28/II, 2 | 0,56 | 0,35 | 0,97 | 100 | 200 | 1/1 |
| 55/II | 29/II, 2 | 3,90 | 3,70 | 7,67 | 100 | 200 | 1/1 |

*Notă*: *1* — numărul de ordine al probei; *2* — numărul oscilogramei înregistrate la probă; *3* — durata primei pauze de RAR, s; *4* — durata celei de-a doua pauze de RAR, s.; *5* — durata totală a perturbaţiei create voit, în scop de cercetare, s; *6* — procentul de deschidere a vanei de refulare; *7* — puterea SAE în regim stabilizat, kW; *8* — exemplul/varianta schemei logice utilizate la probe.

**Tabelul 10**

PROBELE LA VARIAŢII DE TENSIUNE, EFECTUATE LA CERCETĂRILE EXPERIMENTALE CU PAI 250 MS5 ŞI SINCROOPT PROTOTIP 1

| *1* | *2* | *3* | *4*(α) | *5* | *6* | *7* | *8* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 62/II | 33/II, 3 | ≅ 4,00 | 0,66 | 100 | 200 | 22 | 1/2 |
| 63/II | 34/II, 3 | ≅ 3,00 | 0,50 | 100 | 200 | 22 | 1/2 |
| 64/II | 35/II, 3 | 2,45 | 0,41 | 100 | 200 | 22 | 1/2 |
| 65/II | 36/II, 3 | 2,45 | 0,41 | 100 | 200 | 22 | 1/2 |
| 66/II | 37/II, 3 | 2,45 | 0,41 | 100 | 200 | 22 | 1/2 |
| 67/II | 38/II, 3 | 2,45 | 0,41 | 100 | 200 | 22 | 1/1 |
| 68/II | 39/II, 3 | 2,45 | 0,41 | 100 | 200 | 22 | 1/1 |

*Notă*: *1* — numărul de ordine al probei; *2* — numărul oscilogramei înregistrate la probă; *3* — tensiunea reziduală sau remanentă, kV; *4* — idem 3 în unităţi relative raportate la tensiune nominală a MS; *5* — procentul de deschidere a vanei de refulare; *6* — puterea *SAE* în regim stabilizat, kW; *7* — unghiul electric intern al *MS*, în regim sincron stabilizat, în grade electrice; *8* — exemplul/varianta schemei logice utilizate la probe.

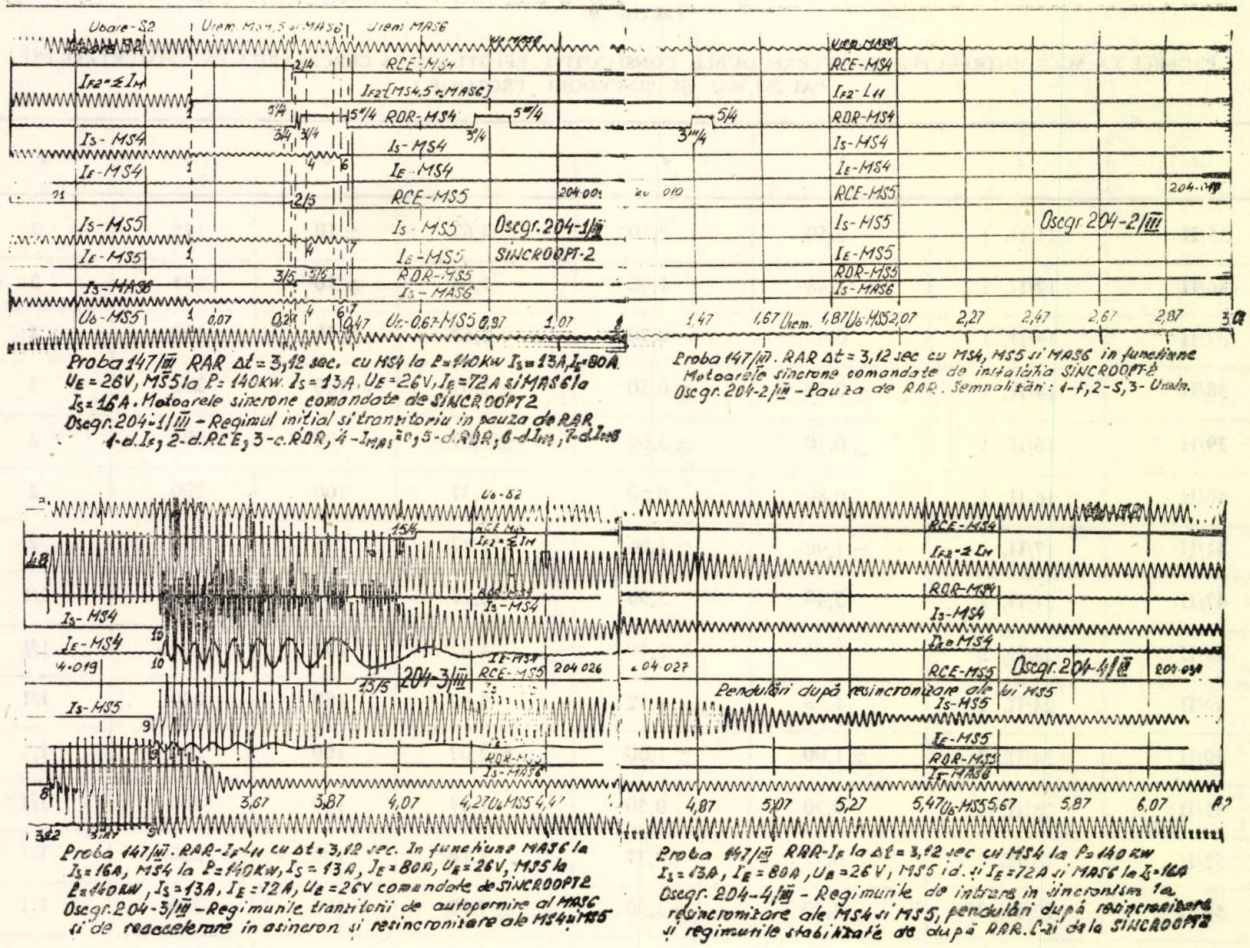



Fig. 47. Oscilograma 204/III înregistrată la proba 147/III de comportare în grup a PAI 250 MS4 şi PAI 250 MS5, comandate de SINCROOPT prototip 2, împreună cu PAI 250 MAS 6, la o perturbaţie de tensiune realizată printr-un *RAR* cu pauza de 3,12 s. Secvenţele 204 — 1, 2, 3, şi 4/III.

şarea întrerupătorului *IMS*2 (fig. 45); 4) sesizarea desprinderii de *SEI* a *MS* şi renunţarea la supravegherea regimului sincron; 5) începutul procesului de stingere a cîmpurilor polare remanente ale *MS* şi excitatoarei sale; 6.1) comanda trecerii în asincron prin deconectarea excitaţiei; 6.2) comanda de dezexcitare rapidă a *MS* şi excitatoarei sale; 7.1) întreruperea comenzii de dezexcitare rapidă; 7.2) întreruperea comenzii 2 de izolare a *SAE* de *SEI*; 8) repetarea comenzii 6.2 de dezexcitare rapidă; 9) întreruperea comenzii 8; 10) reconectarea comandată voit a întrerupătorului *F*1; 11) comanda reanclanşării întrerupătorului de alimentare a *MS*2; 12) sesizarea condiţiilor de resincronizare şi, ca urmare, întreruperea supravegherii regimului asincron şi a comenzii de menţinere în acest regim; 13) anclanşarea întrerupătorului de alimentare a *MS*2 ca urmare a comenzii 11; 14) prima comandă (încercare) de resincronizare; 15) momentul reexcitării pentru resincronizare ca urmare a comenzii 14; 16) întreruperea comenzii 11; 17) comanda, dintr-o cauză oarecare, independentă de instalaţie şi *SAE*, a izolării *MS* prin declanşarea întrerupătorului său de alimentare; 18) întreruperea cauzei şi comenzii 17; repetarea aceleiaşi cauze şi a comenzii dintre 17 şi 18; 19) declanşarea întrerupătorului de alimentare a *MS*2 (reizolare a *SAE*) ca urmare a comenzii 17 la 18; 20) sesizarea redesprinderii *MS* de *SEI* şi, ca urmare, întreruperea comenzii 14; 21.1) a doua comandă de trecere în asincron (prin dezexcitare); 21.2) repetarea comenzii de dezexcitare rapidă (stingerii cîmpurilor polare); 22) întreruperea comenzii 21.2; 23) comanda de reanclanşare a întrerupătorului de alimentare a *MS*2; 24) întreruperea comenzii de menţinere în asincron; 25) comandă (încercare) de resincronizare din cauze exterioare instalaţiei; 26) reanclanşarea întrerupătorului *IMS*2; 27) sesizarea unor condiţii improprii de resincronizare şi, ca urmare, întreruperea comenzii 25; 28) comanda finală de resincronizare şi supravegherea, în continuare, a procesului de resincronizare şi de regim sincron; 29) întreruperea comenzii 23.

Se menţionează în mod expres că numai operaţiile 1 şi 10 au fost comandate voit, în scop de creare, pentru cercetare, a perturbaţiei în alimentarea *SAE*; comanda 17 la 18 şi repetarea ei, precum şi comanda 25 au fost independente de *SAE* şi de instalaţia SINCROOPT, rezultînd o perturbaţie complexă în alimentare.

Toate celelalte comenzi au fost date automat de către instalaţie.

Se subliniază [56, 58] faptul că proba nu avea încă scop de cercetare a comportării *SAE* consti-

tuit cu instalaţia, ci, deocamdată, de verificare a conexiunilor acesteia la *MS*2.

De asemenea, se subliniază că amplitudinile maxime ale $I_E$ de la începuturile autopornirilor sînt egale între ele şi mai mici decît la pornirile normale (bucla corespunzătoare a oscilografului a fost reglată mult mai sensibil faţă de alte probe).

b. În figura 47 se prezintă un exemplu de comportare în grup a *SAE* constituit din PAI 250 MS 4 şi 5 şi PAI 250 MAS 6, primele comandate de SINCROOPT prototip 2, la proba 147/III, la o perturbaţie realizată voit printr-un *RAR* al *F*2 din figura 45, cu o pauză de 3,12 s. Oscilograma 204/III înregistrată la probă redă spectrul principalelor mărimi de stare ale grupului ce reprezintă procesul tranzitoriu electromagnetic al acestuia, astfel: $I_{F2}$ — curentul prin *F*2; $I_S$-*MS*4 şi $I_S$-*MS*5 — curenţii statorici al *MS*4 şi 5; $I_E$-*MS*4 şi $I_E$-*MS*5 — curenţii lor rotorici, $I_S$-*MAS* 6 — curentul statoric al *MAS* 6; $U_b$-*S*2 — tensiunea de bare a secţiei *SII* (fig. 45). Contactele releelor *SEL* înregistrate pe oscilogramă sînt numerotate şi cu blocul aferent din care fac parte, de exemplu: *RCE-MS*4 — contact al releului *RCE* din *SEL*-4 aferent *MS*4, iar *RCE-MS*5 — contact al releului *RCE* din *SEL-M*5 aferent *MS*5 ş.a.m.d. Comportarea grupului de *SAE* la această probă a fost explicitată detaliat în [57, 61]. Aici, se remarcă doar secvenţe ale acesteia astfel: secvenţa 204-1 redă procesul după desprinderea de *SEI* a grupului (trecerile în asincron, stingerile cîmpurilor polare remanente şi influenţa reciprocă a *SAE* cauzată de tipurile diferite de *MA* ale *SAE*); secvenţa 204-2 cuprinde ultimul proces de stingere a cîmpurilor polare remanente ale PAI 250 MS4, secvenţa 204-3 redă, în ordine, autopornirea PAI 250 MAS 6 la restabilirea tensiunii din *SEI*, urmată de autopornirile şi resincronizările *SAE* cu *MS* ale grupului (15/4 şi 15/5), iar secvenţa 204-4 pendulările (în special ale PAI 250 MS5) de după resincronizări. În finalul ultimei secvenţe, *SAE* cu *MS* au reintrat în regim sincron stabilizat.

## 4. *Concluzii*

— În nota IV a lucrării, s-au enumerat cîteva dintre posibilităţile de utilizare integrală a rezerve lor naturale de stabilitate dinamică ale *SAE* din *PTRCF*, exprimate prin aptitudinile acestora la perturbaţii de scurtă durată ale tensiunii de alimentare.

— În această parte a lucrării, s-au prezentat cîteva dintre posibilităţile de extindere a rezervelor de stabilitate de funcţionare ale *SAE*, dincolo de domeniul lor de stabilitate dinamică naturală prin utilizarea şi a unei părţi din domeniul de instabilitate dinamică în sarcină (şi după caz în sincron) a acestora, inclusiv prin utilizarea unor rezervoare-tampon, de capacitate corespunzătoare, care să lărgească aptitudinile tehnologice ale *SAE*.

— Soluţiile de creştere (extindere) a stabilităţii de funcţionare a *SAE* prezentate nu se limitează numai la perturbaţiile de scurtă durată ale tensiunii de alimentare, ele fiind aplicabile şi pentru perturbaţii trecătoare, de scurtă durată, ale frecvenţei acesteia, precum şi pentru suprasarcini, subtensiuni de excitaţie etc., toate neînsoţite de deranjamente sau avarii ale părţilor componente ale *SAE* (*MA*, *ML* sau sistemele lor de reglare automată).

— O parte din soluţiile menţionate au fost verificate experimental şi de practica exploatării *SAE* din *PTRCF*, iar pentru o altă parte s-au efectuat temeinice cercetări experimentale. În urma acestor cercetări, se poate afirma că soluţiile găsite oferă posibilitatea creşterii stabilităţii de funcţionare a *SAE* cu *MS* a unor *ML* centrifugale la perturbaţii scurte de tensiune şi frecvenţă, de pînă la 7÷10 s, în cazurile în care sînt asigurate condiţiile de stabilitate tehnologică şi mecanică (serviciile auxiliare proprii, de ungere, răcire etc. ale *SAE*).

### Notaţii

| | |
|---|---|
| $\alpha$ | — tensiune reziduală de secvenţă directă raportată la tensiunea nominală a unui *MA*; |
| CGM440MAS | — compresor cu piston, de gaz metan, acţionat cu *MAS* de 6 kV, 440 kW; |
| *CIC* | — combinat de îngrăşăminte chimice; |
| CO300MAS | — compresor, cu piston, de oxigen, acţionat cu MAS de 300 kW; |
| $\delta$ | — unghi electric intern, de sarcină; |
| $\delta_{cr}$ | — unghi intern (de sarcină) critic; |
| *LES* | — linie electrică subterană, de alimentare; |
| *MA* | — motor de acţionare; |
| *MAS* | — motor asincron; |
| *ML* | — maşină de lucru; |
| *PTRCF* | — proces tehnologic cu regim continuu de funcţionare; |
| *RAR* | — reaclanşare automată rapidă; |
| *s* | — alunecare; |
| *SAE* | — sistem de acţionare electrică; |
| $s_{cr}$ | — alunecare critică; |
| *SEI* | — sistem electroenergetic intern, de întreprindere; |
| $U_n$ | — tensiune nominală. |

### Bibliografie


38. IJAC, G., CEPOIU, G., DIACONESCU, M. P., SAVITESCU, G., ZĂRNESCU, H. V., HUŢANU, C., MIHĂILEANU, C., POTLOG, D. M. şi MUNCACIU, V., „Posibilităţi de îmbunătăţire a stabilităţii de funcţionare la unele procese tehnologice continue sensibile la perturbaţii de scurtă durată ale tensiunii de alimentare" (V), Al IX-lea Simpozion: Siguranţa în funcţionare, Iaşi, 1988.
39. POTLOG, D. M. şi IJAC, G., Brevet RO nr. 58908, 1974.
40. ZĂRNESCU, H. V., CEPOIU, G. şi IJAC, G., Brevet RO nr. 56733, 1973.
41. ZĂRNESCU, H. V., „Contribuţii asupra utilizării motorului sincron în industria chimică", Teză de doctorat, Iaşi, 1978.
42. DIACONESCU, M. P., SAVITESCU, G., ZĂRNESCU, H. V., CEPOIU, G. şi IJAC, G., Brevet RO nr. 70217, 1978.
43. SAVITESCU, G. şi DIACONESCU, M. P., Brevet RO nr. 66185.
44. BOŢAN, N. V., IJAC, G., DIACONESCU, M. P., SAVITESCU, G., CEPOIU, G., HUŢANU, C. şi VULCU, I., Brevet RO nr. 74570, 1979.
45. DIACONESCU, M. P., SAVITESCU, G., HUŢANU, C. şi BOŢAN, N. V., „Instalaţie pentru optimizarea unor procese în sistemele de acţionare cu motoare sincrone", Carte tehnică, Institutul Politehnic, Iaşi, 1977.
46. BEJAN, I., BALABAN, E., DIACONESCU, M. P. şi SAVITESCU, G., „Instalaţie de comandă, menţinere în funcţiune la perturbaţii de scurtă durată în funcţionare şi optimizare a unor procese ale acţionărilor cu motoare sincrone – SINCROOPT prototip 1" în „Generalizarea rezultatelor de cercetare", 239, ICEMENERG, Bucureşti, 1985.
47. BEJAN, I., BALABAN, E., DIACONESCU, M. P. şi SAVITESCU, G. „Instalaţie de comandă, menţinere în funcţiune la perturbaţii de scurtă, durată în funcţionare şi optimizare a unor procese ale unui grup de acţionări cu motoare sincrone – SINCROOPT prototip 2" în: „Generalizarea rezultatelor din cercetare", 239, ICEMENERG, Bucureşti, 1985.
48. * * * „Generalizarea rezultatelor din cercetare", 239, ICEMENERG, Bucureşti, 1985, p. 70.
49. * * * „Documentaţia comună de omologare preliminară de prototip a instalaţiilor SINCROOPT şi a dispozitivelor lor componente", CIC AZOMUREŞ nr. 41167 şi 41610, 1982, Institutul Politehnic, Iaşi, nr. 4571, 1983, ICEMENERG nr. 18669, 1983.
50. IJAC, G., DIACONESCU, M. P., SAVITESCU, G., VULCU, I., ORZA, T., BORENSTEIN, S. şi STENKA, A., Energetica, XXVIII, nr. 3, 1980.
51. IJAC, G., DIACONESCU, M. P., SAVITESCU, G., VULCU, I., ORZA, T., STENKA, A., BARANYAY, L. şi DEAC, G., „Rezultatele unor cercetări experimentale privind posibilităţile de îmbunătăţire a stabilităţii de funcţionare a sistemelor de acţionare cu motoare

sincrone (I)". Sesiunea de comunicări tehnico-ştiinţifice, I, ICEMENERG, Bucureşti, 1980.
52. IJAC, G., CEPOIU, G., DIACONESCU, M. P., SAVITESCU, G., HUŢANU, C., RUGINĂ, V. şi POTLOG, D. M., „Soluţii pentru creşterea stabilităţii de funcţionare a sistemelor de acţionare cu motoare sincrone. Instalaţiile SINCROOPT", raport 3404-2, Conf. Naţională de energetică, Bucureşti, 1983.
53. IJAC, G., CEPOIU, G., BOŢAN, N. V., DIACONESCU, M. P., SAVITESCU, G., ZĂRNESCU, H. V., MIHĂILEANU, C. şi POTLOG, D. M., Energetica, XXXII, nr. 1, 1984, p. 25,
54. IJAC, G., DIACONESCU, M. P., SAVITESCU, G., VULCU, I., ORZA, T., BORENSTEIN, S., GYÖRY, A., SUCIU, T. şi DEAC, G., Idem [51].
55. IJAC, G., CEPOIU, G., BOŢAN, N. V., DIACONESCU, M. P., SAVITESCU, G., HUŢANU, C., MIHĂILEANU, C. şi POTLOG, D. M., Energetica, XXXII, nr. 2, 1984, p. 57
56. DIACONESCU, M. P., SAVITESCU, G., CEPOIU, G., DUDICI, M. R., GOLDNER, W., BORENSTEIN, S., IJAC, G., MACARIE, S., ORZA, T. şi DEAC, G., Raport privind rezultatele de experimentare a comportării în funcţionare a unor sisteme de acţionare cu motoare sincrone comandate de o instalaţie comună pentru optimizarea unor procese ale acestor sisteme", Sesiunea de comunicări tehnico-ştiinţifice, ICEMENERG, Bucureşti, 1980.
57. IJAC, G., DIACONESCU, M. P., SAVITESCU, G., ORZA, T., MACARIE, S., MĂRGINEAN, A., BARANYAY, L., GYÖRY, A., şi DEAC, G., Idem [51].
58. IJAC, G., DIACONESCU, M. P., SAVITESCU, G., CEPOIU, G. DUDICI, M. R., GOLDNER, W., ORZA, T., MACARIE, S., MĂRGINEAN, A. şi DEAC, G., Comportarea individuală şi în grup la micro, întreruperi în alimentare a unor sisteme de acţionare cum otoare sincrone, comandate de instalaţia SINCROOPT, de menţinere în funcţiune şi optimizare. A II-a Conferinţă a energeticienilor din România, Bucureşti, 1981.
59. MIHĂILEANU, C., POTLOG, D. M., RUGINĂ, V. şi IJAC, G., „Cîteva aspecte privind golurile de tensiune din reţelele electrice, de 110 şi 220 kV din România şi soluţii pentru reducerea efeetclor lor asupra consumatorilor", Congresul internaţional de reţele electrice de distribuţie, CIRED, Liège, Belgia, 1979.
60. DIACONESCU, M. P., SAVITESCU, G., HUŢANU, C., CEPOIU, G., IJAC, G., POTLOG, D. M. şi RUGINĂ, V. Idem [17], (III).
61. IJAC, G., CEPOIU, G., DIACONESCU, M. P., SAVITESCU, G., HUŢANU, C., BOŢAN, N. V., MIHĂILEANU, C. şi POTLOG, D M., Energetica, XXXII, nr. 3, 1984, p. 101.
62. IJAC, G., CEPOIU, G., DIACONESCU, M. P., HUŢANU, C., BOŢAN N. V., MIHĂILEANU, C. ş POTLOG, D. M., „Generalizarea rezultatelor din cercetare", 239, ICEMENERG, Bucureşti, 1985, p. 36.
63. ZĂRNESCU, H., „Utilizarea optimală a motorului sincron", Ed. Tehnică. Bucureşti, 1984.

ntrat în redacţie: 22.III.1989

# brevete

## PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA DERIVAŢILOR MIXT HALOGENAŢI AI ETANULUI

**Brevet RO nr. 96 790**

Invenţia se referă la un procedeu pentru obţinerea hidrocarburilor clorofluorurate în bază lichidă, la temperaturi moderate şi presiuni de 35 — 40 at. Se utilizează o anumită compoziţie de catalizator formată din $Cl_5Sb$, $Cl_3Sb$, $F_3Sb$, $F_5Sb$, compoziţie reglată prin reclorurarea catalizatorului. Catalizatorul se menţine în soluţie prin recircularea în reactor a unui produs de reacţie inferior fluorurat.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următorul avantaj:

— se obţin conversii ridicate cu consumuri reduse de catalizator, prin prelungirea perioadei de activitate ridicată a acestuia.

Cerere de brevet nr.: 125 933
Data înregistrării: 18.12.86
Data publicării: 29.06.89
Int.Cl[4]: C07C17/24

Solicitant: Institutul de Cercetări şi Proiectări produse Auxiliare Organice, Mediaş, judeţ Sibiu
Titular: Combinatul Chimic Tîrnăveni

## PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA SULFATULUI DE SODIU ANHIDRU DIN SUBPRODUSELE SOLIDE DIN INDUSTRIA IZOPRENULUI

**Brevet RO nr. 96 548**

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a sulfatului de sodiu anhidru din subprodusele solide din industria izoprenului, care constă, în principal, în dizolvarea materialului în apă, purificarea de substanţe organice conţinute, cristalizarea sulfatului de sodiu decahidratat, transformarea acestuia în sulfat de sodiu anhidru şi uscarea sulfatului de sodiu anhidru

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— valorifică un subprodus care în prezent se pierde în haldă;

— se recuperează sulfat de sodiu anhidru cu calităţile solicitate de industria detergenţilor, celulozei şi hîrtiei, sticlei;

— procedeul cuprinde numai operaţii fizice şi poate fi grefat pe instalaţiile existente de valorificare a reziduurilor din industria vîscozei şi a acidului formic.

Cerere de brevet nr.: 126 095
Data înregistrării: 24.12.86
Data publicării: 23.02.89
Int.Cl.[4]: C01D5/16

Solicitant: Institutul de Cercetare, Inginerie Tehnologică, Proiectare şi Producţie pentru Industria Anorganică şi Metale Neferoase
Titular: Combinatul Petrochimic-Borzeşti

ANDREI F. DĂNEȚ
CONSTANTIN LUCA

# Analiza prin injectare în flux.
## II. Aparatură și aplicații analitice

C.Z.:66.023.23

*În lucrare se prezintă principii ale aparaturii utilizate în metoda FIA, precum și principalele aplicații analitice ale acesteia.*

*The paper presents principles of the apparatus used in the FIA method and its main analytical applications.*

*В работе представлены принципы работы аппаратуры используемой при методе ФИА, а также главные направления аналитического применения этой аппаратуры.*

Analiza prin injectare în flux, abreviat FIA (de la inițialele denumirii în limba engleză), cunoaște în prezent o dezvoltare deosebită pe plan mondial, deschizînd noi perspective în automatizarea proceselor analitice.

În lucrarea precedentă [1] au fost prezentate pe scurt principiile analizei prin injectare în flux și unele dintre cele mai importante tehnici de lucru utilizate. În această notă se continuă prezentarea unor date privind aparatura și aplicațiile acestei metode de analiză.

Deși propusă relativ recent (în anul 1975), această metodă analitică a cunoscut o dezvoltare impresionantă, pînă în prezent fiind publicate peste 2000 de articole originale, zeci de articole de sinteză precum și cîteva monografii. De asemenea, mai multe firme (din Suedia, S.U.A., Japonia etc.) produc și livrează aparatură FIA. Ținînd seama de aceasta, cele prezentate în continuare nu pot constitui decît o expunere schematică a subiectului abordat, care de fapt ar putea fi obiectul unei monografii.

### Aparatura

Aparatura FIA trebuie construită avîndu-se în vedere următoarele principii:

— fluxul transportor să curgă prin tuburi subțiri, cu diametru uniform, condiție ce trebuie respectată și de secțiunile de injectare și de cele de detecție;

— soluția probei să fie injectată sub forma unui puls, practic instantaneu, cu un volum exact, în așa fel încît fluxul transportor să nu fie perturbat;

— fluxul transportor principal, precum și fluxurile secundare să aibă un debit constant, iar deplasarea lor să poată fi pornită sau oprită, practic instantaneu;

— detectorul să aibă răspuns rapid și selectiv.

În figura 1 se prezintă schema-bloc a unui aparat FIA, în care comanda aparatului precum și evaluarea și tratarea datelor obținute se fac cu ajutorul unui microprocesor (care de fapt nu este indispensabil).

La realizarea unui aparat FIA se folosesc tuburi cu diametrul interior de 0,3—1 mm, din policlorură de vinil, polietilenă, teflon, cauciuc siliconic etc., alegerea materialului făcîndu-se în funcție de proprietățile fluidelor transportate precum și în funcție de preț. Părțile constitutive ale instalației FIA, valva de injectare, camera de amestecare, celula în flux etc., sînt construite, în special, din sticlă organică, policlorură de vinil, teflon etc., alegerea materialului făcîndu-se după aceleași criterii ca și în cazul tuburilor.

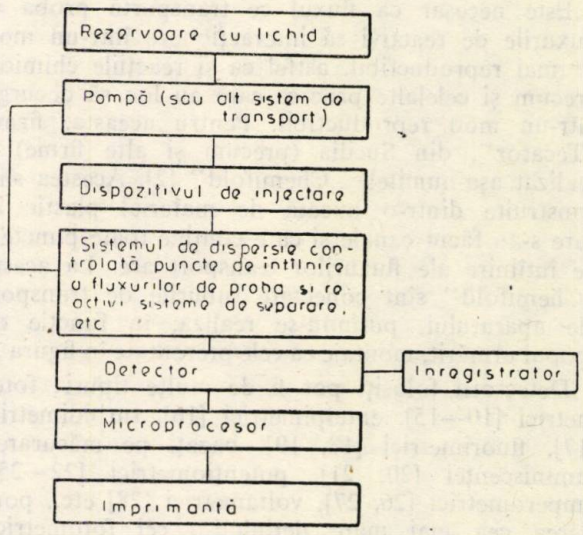



Fig. 1. Schema bloc a unui aparat FIA.

Dr. chim. ANDREI F. DĂNEȚ Universitatea București, Facultatea de Chimie și prof. dr. ing. CONSTANTIN LUCA, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Chimie Industrială.

Transportul probei în fluxul purtător se realizează, cel mai frecvent, utilizînd pompe peristaltice, dar şi pompe cu piston de tipul celor folosite în

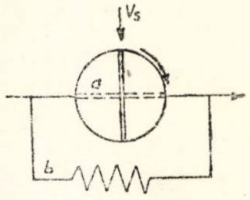



Fig. 2. Schema unei valve de injectare.

HPLC. Acestea din urmă sînt mai scumpe, dar au avantajul că pot realiza debite mai constante şi presiuni mai mari ale lichidului decît primele. În mai mică măsură realizarea fluxului transportor se face sub acţiunea presiunii unui gaz sau a presiunii hidrostatice date de o coloană de lichid.

Injectarea probelor în flux se face, de obicei, cu ajutorul unor valve de injectare, care au avantajul că permit introducerea unor volume foarte reproductibile de probă. În figura 2 se prezintă schema simplificată a unei valve de injectare utilizată în FIA. Aceasta constă dintr-o parte mobilă, *a*, prevăzută cu o cavitate în care poate fi introdusă o cantitate bine definită din proba de analizat, *Vs*, şi care urmează să fie injectată în flux. Circuitul exterior, *b*, permite fluxului transportor să se deplaseze prin instalaţia FIA şi atunci cînd are loc umplerea valvei de injectare. La rotirea valvei în poziţia de injectare, fluxul transportor va circula practic numai prin cavitatea valvei preluînd proba, deoarece circuitul de ocolire, *b*, este astfel dimensionat încît să aibă o rezistenţă hidrodinamică mult mai mare decît traseul prin valvă. Valvele folosite sînt de mai multe tipuri, putînd fi acţionate prin rotaţie [4—6] sau translaţie [7, 8]. De asemenea, pot fi acţionate manual, electric sau pneumatic. Pentru injectare se mai folosesc seringi [3], însă în mai mică măsură. De menţionat este şi realizarea unei valve pentru injectarea continuă a probei în fluxul transportor [9].

Este necesar ca fluxul ce transportă proba şi fluxurile de reactivi să interacţioneze într-un mod cît mai reproductibil, astfel ca şi reacţiile chimice, precum şi celelalte procese care au loc să decurgă într-un mod reproductibil. Pentru aceasta, firma „Tecator", din Suedia (precum şi alte firme) a realizat aşa-numitele „Chemifold" [2]. Acestea sînt construite dintr-o bucată de material plastic în care s-au făcut canale şi care conţine toate punctele de întîlnire ale fluxurilor transportoare. La aceste „Chemifold" sînt conectate tuburile de transport ale aparatului, putîndu-se realiza, în funcţie de scopul urmărit, montaje ca cele prezentate în figura 3.

Detectorii folosiţi pot fi de multe tipuri: fotometrici [10—15], entalpimetrici [16], turbidimetrici [17], fluorimetrici [18, 19], bazaţi pe măsurarea luminiscenţei [20, 21], potenţiometrici [22—25], amperometrici [26, 27], voltametrici [28] etc., ponderea cea mai mare deţinînd-o cei fotometrici, bazaţi pe absorbţia radiaţiei în domeniul vizibil.

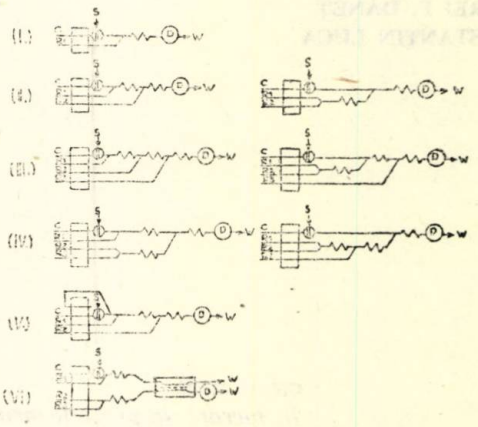



Fig. 3. Tipuri de montaje FIA:
*S* — punct de injectare a probei; *C* — flux purtător; $R_1$, $R_2$ şi $R_3$ — fluxuri de reactivi; *D* — detector; *W* — rezidii; *I* — introducerea unui reactiv; *II* — introducerea a doi reactivi sau amestecarea a doi reactivi în sistem, înainte de a fi introduşi; *III* — introducerea a trei reactivi sau amestecarea a doi sau trei reactivi în sistem; *IV* — diluare şi introducere a doi reactivi; *V* — Separări prin difuziune gazoasă (sau extracţie cu solvenţi).

În tabelul 1 se prezintă cîţiva parametri tipic utilizaţi în metoda FIA.

**Tabelul 1**

PARAMETRII TIPICI PENTRU UN SISTEM FIA

| | |
|---|---|
| Volumul probei | 40—200 µl |
| Diametrul tubului | 0,35—0,9 mm |
| Debitul | 0,5—2,5 ml/min |
| Lungimea serpentinei | 10—200 cm |
| Volumul celulei în flux | 8—40 µl |
| Timpul de răspuns | 20—60 s |
| Numărul de probe analizate | 60—200 probe/h |

După măsurarea semnalului dat de detector evaluarea se face cel mai frecvent pe baza înălţimii, picului înregistrat. Se mai poate face şi pe baza lăţimii sale (în cazul titrărilor prin injectare în flux), a suprafeţei sale sau, în cazul metodei în flux stopat, pe baza variaţiei proprietăţii măsurate în funcţie de timp (determinări cinetice).

În figura 4 se prezintă principalele moduri de evaluare a semnalului înregistrat în cazul metodei FIA.

Dispozitivele FIA descrise în literatură prezintă caracteristici foarte diferite între ele. În cazul celor mai simple, injectarea se face manual, iar semnalul dat de detector este citit, apoi, direct de operator, pe scala unui instrument de măsură, pentru fiecare probă în parte. În cazul celor mai evoluate aparate

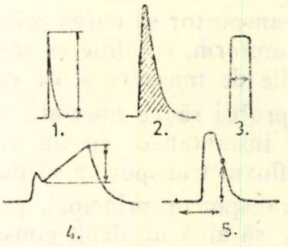



Fig. 4. Moduri de evaluare a semnalelor înregistrate utilizate în cazul metodei FIA:
*1* — înălţimea picului; *2* — suprafaţa picului; *3* — lăţimea picului; *4* — determinări cinetice (flux stopat); *5* — atenuare dinamică.

FIA, probele sînt introduse automat (cu ajutorul unui schimbător automat de probe) sau sînt preluate direct dintr-un proces industrial de controlat, răspunsul detectorului obţinut pentru fiecare probă este comparat cu răspunsul său înregistrat pentru probe etalon, iar rezultatul este prezentat grafic, scris la maşină sau afişat pe un ecran [29—32]. Toate operaţiile în aparatele FIA automatizate sînt dirijate şi controlate cu ajutorul unui microprocesor, care verifică buna funcţionare a aparatului, introducînd periodic probe etalon, orice defecţiune care poate apărea fiind semnalată cu ajutorul unor sensori plasaţi în puncte cheie ale instalaţiei. Este de remarcat în acest sens preocuparea unor grupuri de cercetători din mai multe ţări [33—35] de a interfaţa aparatele FIA cu microcalculatoare, în acest mod putîndu-se valorifica mai deplin avantajele metodei FIA.

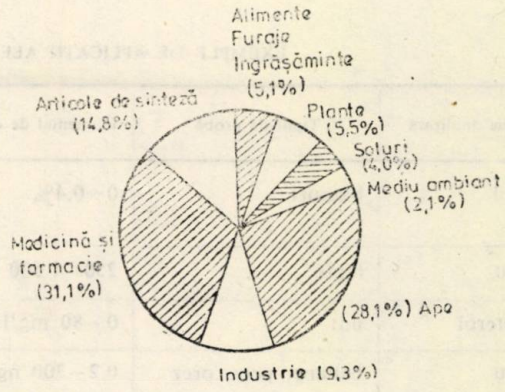



Fig. 5. Distribuţia publicaţiilor FIA (1975—1985) în funcţie de domeniul de aplicare.

**Tabelul 2**

EXEMPLE PRIVIND APLICAREA METODEI FIA ÎN CONTROLUL ŞI COMBATEREA POLUĂRII MEDIULUI AMBIANT

| Specia analizată | Tipul de probă | Domeniul de determinare | Nr. de probe/h | Metoda | Bibliografie |
|---|---|---|---|---|---|
| Aluminiu | ape de suprafaţă | 0,01—10 mg/l | 100 | fotometric cu pirocatehol violet | 36 |
| Amine | apa de mare | $0-10^{-6}$ M | 120—150 | florimmetric cu *o*-ftalaldehidă | 18 |
| Amoniac | aer | 7—500 p.p.m. | 3—8 | semiconductor sensibil la gaze | 38 |
| Amoniu | ape naturale<br>apa de ploaie | 5—1 000 μg/l<br>< 200 μg/l | 90<br>40 | fotometric cu albastru de indofenol<br>reactiv Nessler | 39<br>40 |
| Calciu | ape | 0—200 mg/l | 120 | fotometric cu *o*-crezolftaleină | 41 |
| Clorură | ape | 0—1 400 mg/l | 300 | fotometric cu $Fe(III)/Hg(SCN)_2$ | 42 |
| Bromură | apa de mare | 1—10 mg/l | 120 | fotometric cu roşu de fenol | 43 |
| Crom | ape naturale şi uzate | 0,1—1,25 mg/l Cr(VI)<br>0,5—5,0 mg/l Cr(III) | 30—100 | fotometric cu difenilcarbazidă<br>oxidare la Cr(VI) cu Ce(IV) | 44 |
| Cupru | ape de mare | 0,3—4,0 mg/l | 60 | absorbţie atomică | 45 |
| Cianură | ape uzate | 0,1—1,0 mg/l | 20—28 | cloramină T-piridină-acid barbituric | 46 |
| Potasiu | ape potabile | 1—80 mg/l | | flamfotometric, determinare simultană a K, Li, Na, Ca. | 47 |
| Mercur | ape | 0—20 p.p.b. | | absorbţie atomică cu vapori reci | 48 |
| Nitrat | ape | 0,025—3 p.p.m. | 100 | reducere la $NO_2^-$ diazotare şi cuplare | 49 |
| Sulfat | apa de ploaie | $10^{-5}-10^{-3}$ M | | electrod ion selectiv | 50 |
| Sulfat | apa de ploaie | 0,4—25 mg/l<br>2000 g/ml | 40 | electrod ion selectiv | 51 |
| Sulfură | ape uzate | 0,4—24 mg/l | 60 | electrod ion selectiv | 52 |
| Detergenţi anionici | apa de rîu | $> 3 \cdot 10^{-5}$ M | 20 | extragere şi determinare fotometrică a perechii ionice formată cu albastru de metilen | 53 |
| Detergenţi anionici | ape uzate | 0,04—3,5 μg/ml | | idem | 54 |

**Tabelul 3**

EXEMPLE DE APLICAȚII ALE METODEI FIA ÎN INDUSTRIA ALIMENTARĂ

| Specia analizată | Tipul de probă | Domeniul de determinare | Nr. de probe/h | Metoda | Bibliografie |
|---|---|---|---|---|---|
| Alcool | băuturi | 0—0,4% | 120 | oxidare enzimatică și determinare fotometrică a NADH | 55 |
| Calciu | lapte | 250—1 500 mg/l | 180 | fotometric cu *o*-crezolftaleină | 56 |
| Colesterol | unt | 0—80 mg/100 g | 80 | enzimatic | 57 |
| Cupru | banane, pere, orez | 0,2—300 ng/ml | 72 | catalitic | 58 |
| Sucroză, glucoză | băuturi | 5 μM—1 mM | 30 | enzimatic | 59 |
| Aciditatea berii | bere | *p*H 1—3,2 | | titrare acido-bazică FIA | 60 |
| Bromat | făină | 0,5—5 mg/l | | fotometric, reacție cu iodură și amidon | 61 |
| Mangan | cafea, orez | 0,2—1 300 ng/ml | 45 | catalitic | 62 |
| Glucoză, fructoză, sucroză | fructe | $10^{-5}$—$10^{-3}$ M | | enzimatic cu detecție amperometrică | 63 |
| Carbohidrați | bere | zecimi de procent și procente | | ca mai sus | 64 |

**Tabelul 4**

EXEMPLE DE APLICAȚII ALE METODEI FIA ÎN AGROCHIMIE

| Specia analizată | Tipul de probă | Domeniul de determinare | Nr. de probe/h | Metoda | Bibliografie |
|---|---|---|---|---|---|
| Stibiu, arsen, seleniu, bismut, telur | plante | 0,5—20 μg/ml | 120 | generare de hidruri și absorbție atomică | 65 |
| Bor | plante | 0,1—6,0 p.p.m. | 60 | fotometrie cu azometin H | 66 |
| Calciu | plante și soluri | 0,5—5% | 300 | fotometric cu *o*-crezolftaleină | 67 |
| Potasiu | îngrășăminte agricole | $4 \cdot 10^{-5}$—$10^{-2}$ M | 115 | electrod ion selectiv | 68 |
| Cupru | plante | 0,06—6,0 μg/ml | 120 | catalitic | 69 |
| Silicat | soluri | 30 μg/l | 35 | fotometric cu albastru de molibden | 70 |

## Aplicații

Aparatura simplă, diversitatea de tehnici care pot fi aplicate, timpul scurt de obținere a răspunsului analitic, reproductibilitatea înaltă a determinărilor, consumul redus de probă și reactivi, precum și faptul că se lucrează într-un sistem închis au făcut ca metoda FIA să fie aplicată în numeroase domenii. În figura 5 se prezintă distribuția publicațiilor FIA (1975—1985) în funcție de domeniul de aplicare. Numărul mare de articole apărute pînă în prezent, privind metoda FIA și care se referă la cîteva sute de specii chimice ce pot fi analizate, nu permite în acest articol decît o prezentare foarte sumară și numai a unor exemple privind aplicațiile acestei metode. În funcție de domeniile de utilizare, aplicațiile au fost clasificate în următoarele categorii principale:

— protecția mediului înconjurător și combaterea poluării;
— industria alimentară;
— agrochimie;
— biotehnologie;
— industria farmaceutică;
— chimia clinică.

În tabelele 2—7 sînt date cîteva exemple privind aplicații ale metodei FIA în domeniile menționate.

Cu ajutorul metodei FIA au fost automatizate numeroase metode analitice bazate pe reacții chimice

**Tabelul 5**

EXEMPLE DE APLICAŢII ALE METODEI FIA ÎN BIOTEHNOLOGIE

| Specia analizată | Tipul de probă | Domeniul de determinare | Nr. de probe/h | Metoda | Bibliografie |
|---|---|---|---|---|---|
| Amilază | medii de fermentaţie | 0,01—0,1 U/ml | 80 | fotometric pe baza comp. iod/amidon | 73 |
| Cefalosporine | medii de fermentaţie | 10—800 μg/ml | 30 | enzimatic | 74 |
| Penicilină V | medii de fermentaţie | 100—1000 U/ml | 90 | hidroliză enzimatică, fotometric cu albastru de molibden | 75 |
| Apă oxigenată | sistem de celule aerobe | $10^{-4}$—$10^{-1}$ M | | enzimatic cu peroxidază | 76 |
| Penicilinază | soluţii apoase | 0,04—6,6 unit./ml | | enzimatic | 77 |

**Tabelul 6**

EXEMPLE DE APICAŢII ALE METODEI FIA ÎN INDUSTRIA FARMACEUTICĂ

| Specia analizată | Tipul de probă | Domeniul de determinare | Nr. de probe/h | Metoda | Bibliografie |
|---|---|---|---|---|---|
| Acid ascorbic | tablete | 0,5—10 mM | 45—60 | redox | 79 |
| Isoniazid | tablete | 0—60 μg | | amperometric | 80 |
| Corticosteroizi | | p.p.m. | 100 | fotometric reducere cu tetrazol | 81 |
| Dopamină | droguri | $8 \cdot 10^{-7}$—$3 \cdot 10^{-5}$ M | | voltametric | 82 |
| Penicilină | medicam. | 0,1—15 mM | 60 | hidroliză enzim. urmată de det. *p*H-ului | 83 |
| Hormoni tiroidieni | tablete | 2—80 ng/ml | | catalitic | 19 |
| Paracetamol | tablete | 0,25—30 p.p.m. | | fotometric | 85 |
| Bromură | medicam. | 1—10 mg/l | 120 | fotometric cu cloramină T şi roşu de fenol | 86 |

**Tabelul 7**

EXEMPLE DE APLICAŢII ALE METODEI FIA ÎN CHIMIA CLINICĂ

| Specia analizată | Tipul de probă | Domeniul de determinare | Nr de probe/h | Metoda | Bibliografie |
|---|---|---|---|---|---|
| Albumină | plasmă | 16—80 g/l | 180 | fotometric cu violet de pirocatehină | 87 |
| Amoniac | sînge, plasmă | 15—100 μM | 60 | difuzie gazoasă, det, potenţ. | 88 |
| Etanol | sînge | 0—32 mg/l | 70—80 | enzimatic | 89 |
| Plumb | sînge | 0—50 μg/l | | voltametrie inversă | 90 |
| Calciu | ser | 1—25 mg/l | 120 | fotometric cu *o*-crezolftaleină | 91 |
| Colinesterază | ser | $2,5 \cdot 10^{-4}$—0,1 IU | 40 | electrod ion selectiv | 92 |
| IgG | ser | 0—2 800 mg/l | 40 | cinetic cu anti-IgG | 93 |
| Creatinină | urină, ser | 0—20 mg/l | 120 | reacţia Jaffe | 84 |
| LDH | ser | < 213 IU | 30 | fotometric cu piruvat/NADH | 78 |
| Vitamina C | urină | μg/ml | 90 | fot. cu iodură şi amidon | 71 |
| Nitrit | salivă | $10^{-7}$ M | 30 | fluorimetric cu 4-hidroxicumarină | 72 |

ce au loc în soluţie. Selectivitatea metodelor de analiză respective rămîne neschimbată sau, în anumite condiţii, se îmbunătăţeşte. Pe lîngă avantajul că pot fi analizate un mare număr de probe, metoda permite în plus determinarea din aceiaşi probă a mai multor parametri.

Metoda FIA a fost adaptată la controlul şi optimizarea proceselor de fermentaţie şi la automatizarea unor metode enzimatice de analiză.

În ultimul timp, metoda FIA a fost aplicată la determinarea „on-line" a parametrilor unor procese industriale, fiind comercializate analizoare FIA de proces [32] dedicate urmăririi continue a unor parametri specifici. În controlul unor procese industriale, FIA prezintă o serie de avantaje, şi anume: timpul de răspuns scurt, de ordinul 20—30 s; se face o analiză cvasicontinuă, datorită numărului mare de analize efectuate succesiv; calibrarea se face uşor prin injectarea unor etaloane; semnalele sînt obţinute sub forma unor picuri, aceasta permiţînd punerea în evidenţă foarte uşor a unui drift al aparatului; contactul speciei de analizat cu detectorul este foarte scurt, între probe detectorul fiind în contact cu fluxul transportor care permite curăţirea lui şi, eventual, regenerarea suprafeţei sale.

De la iniţierea ei, metoda FIA a cunoscut o creştere continuă, practic exponenţială, aceasta constituind un indiciu al posibilităţilor ei mari de dezvoltare şi de implementare în laboratoarele analitice. În prezent, numeroase firme din mai multe ţări produc aparate de laborator bazate pe principiul FIA, dintre care se menţionează TECATOR AB (Suedia) şi Science Equipment WPA (Anglia).

**Bibliografie**


1. DĂNEŢ, A. F. şi LUCA, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **41**, 1990, p. 490.
2. SHAW, A., KARLSSON, CH. şi MÖLLER, J., An Introduction to the Use of Flow Injection Analysis, Tecator AB, Sweden, 1988.
3. BETTERIDGE, D., Anal. Chem., **50**, 1978, p. 832 A.
4. ERICHSON, B. C., KOWALSKI, B. R. şi RUZICKA, J., Anal. Chem., **59**, 1987, p. 1 246.
5. TOEI, J. şi BABA, N., Anal. Chem., **58**, 1986, p. 2 348.
6. ATTLYAT, A. S. şi CHRISTIAN, G. D., Anal. Chem., **56**, 1984, p.439.
7. ZAGATTO, E. A. G., JACINTHO, A. O., MORTATTI, J. şi BERGAMIN, H., **120**, 1980, p. 399.
8. REIS, B. F., ZAGATTO, E. A. G., JACINTHO, A. O., KRUG, F. J. şi BERGAMIN, H., Anal. Chim. Acta, **119**, 1980, p. 305.
9. KAPAUAN, A. F. şi MAGNO, M. C., Anal. Chem., **58**, 1986, p. 509.
10. RIOS, A., LUQUE DE CASTRO, M. D. şi VALCARCEL, M., Analyst, **110**, 1985, p. 277.
11. HANSER, P. C., TAN, S. S., CARDWELL, T. J. şi CATTRALL, R.W., Analyst, **113**, 1988, p. 1 551.
12. FUJIWARA, K., Anal. Chim. Acta, **212**, 1988, p. 245.
13. HAJ-HUSSEIN, A. T. şi CHRISTIAN, G. D., Analyst, **111**, 1986, p. 65.
14. CAVIETE, F., RIOS, A., LUQUE DE CASTRO, M. D. şi VALCARCEL, M., Analyst, **112**, 1987, p. 267.
15. THOMSEN, J., JOHNSON, K. S. şi PETTY, R. L., Anal. Chem., **55**, 1983, p. 2 378.
16. OLIVEIRA, W. A. şi PASQUINI, C., Analyst, **113**, 1988, p. 359.
17. PASQUINI, C. şi OLIVEIRA, A. W., Analyst, **111**, 1986, p. 857.
18. PETTY, R. L., MICHEL, W. C., SNOW, J. P. şi JOHNSON, K. S., Anal. Chim. Acta, **142**, 1982, p. 299.
19. TOLEDANO, M., GUTIEREZ, C., GOMEZ-HENS, A. şi PEREZ-BENDITO, D., Analyst, **114**, 1989, p. 211.
20. HOOL, K. şi NIEMAN, T. A., Anal. Chem., **59**, 1987, p. 869.
21. ABBOTT, R. W. şi TOWNSHEND, A., Analyst, **111**, 1986, p. 635.
22. CAMMANN, K., FRESENIUS, Z., Anal. Chem., **329**, 1988, p. 691.
23. VAN STADEN, J. F., Analyst, **111**, 1986, p. 231.
24. VAN STADEN, J. F. şi WAGENER, C. C. P., Anal. Chim. Acta, **197**, 1987, p. 217.
25. VAN STADEN J. F., Analyst, **112**, 1987, p. 595.
26. ESCOTT, R. E. A. şi TAYLOR, A. F., Analyst, **110**, 1985, p. 847.
27. MATUSZEWSKI, W. şi TROJANOWICZ, M., Anal. Chim. Acta, **207**, 1988, p. 59.
28. RUIZ, E., BLANCO, M. H., ABAD, E. L. şi HERNANDEZ, L., Analyst, **112**, 1987, p. 697.
29. SLANINA, J., BAKKER, F., BRUYN-HES, A. şi MÖLLS, J, J., Anal. Chim. Acta, **113**, 1980, p. 331.
30. STEWART, K. K., BRAWN, J. P. şi GOLDEN, B. M., Anal. Chim. Acta, **114**, 1980, p. 119.
31. SHAW, A., KARLSSON, CH. şi MÖLLER, J., „An Introduction to the use of Flow Injection Analysis", Tecator AB, Höganäs, Sweden, 1988.
32. FIAtron Process Systems, Oconomowoc, Wisconsin, S.U.A., 1988.
33. YOSHIZAWA, D., TAMODA, M., UCHIDA, K., FUKUSHIMA, K. şi SAITO, S., Anal. Sci., 3, 1987, p. 467.
34. DOHMEN, F. T. M. şi THIJISSEN, P. C., Talanta, **33**, 1986, p. 107.
35. KOUPARIS, M. A. şi ANAGNOSTOPOULOU, P., Talanta, 32, 1985, p. 411.
36. ROYSET, O., Anal. Chim. Acta, **185**, 1986, p. 75.
37. WORSFOLD, P. J., HUGHES, A. şi MOWTHORPE, D. J., Analyst, *110*, 1985, p. 1 303.
38. WINQUIST, F., SPETZ, A. şi LUNDSTRÖM, I., Anal. Chim. Acta, **164**, 1984, p. 127.
39. KRUG, F. J., REIS, B. F., GINE, M. F., ZAGATTO, E. A. G., FERREIRA, J. R. şi JACINTHO, A. O., Anal. Chim. Acta, **151**, 1983, p. 39.
40. BERGAMIN, F. H., REIS, B. F., JACINTHO, A. O. şi ZAGATTO, E.A.G., Anal. Chim. Acta, **117**, 1980, p. 81.
41. MÖLLER, J., Labor Praxis, 7, 1983, p. 162.
42. RUZICKA, J., STEWART, J. W. B. şi ZAGATTO, E. A. G., Anal. Chim. Acta, **81**, 1976, p. 387.
43. ANAAGNASTOPOLOU, P. I. şi KOUPPARIS, M. A., Anal. Chem., **58**, 1986, p. 322.
44. RUZ, J., RIOS, A., LUQUE DE CASTRO, M. D. şi VALCARCEL, M., Fresenius, Z. Anal. Chem., **322**, 1985, p. 499.
45. FANG, Z., RUZICKA, J. şi HANSEN, E. H., Anal. Chim. Acta, **164**, 1984, p. 23.
46. RIOS, A., LUQUE DE CASTRO, M. D. şi VALCARCEL, M., Talanta, 31, 1984, p. 673.
47. FANG, Z., HARRIS, J. M., RUZICKA, J. şi HANSEN, E. H., Anal. Chem., **57**, 1985, p. 1 457.
48. MORITA, H., KIMOTO, T. şi SHIMOMURA, S., Anal. Lett., **16**, 1983, p. 1 187.
49. KOUPPARIS, M. A., WALCZAK, K. M. şi MALMSTADT, H. V., Anal. Chim. Acta, **142**, 1982, p. 119.
50. HARA, H., HORVAI, GY. şi PUNGOR, E., Analyst, 113, 1988, p. 1 817.
51. SHIPGUN, L. K., EREMINA, I. D. şi ZOLOTOV, YU. A., Zh. Anayt. Khim., **41**, 1986, p. 1 557.
52. VAN STADEN, J. F., Analyst, 113, 1988, p. 885.
53. MOTOMIZU, SH., OSHIMA, M. şi KURODA, T., Analyst, 113, 1988, p. 747.
54. DEL VALLE, M., ALONSO, J. BARTROLI, J. şi MARTI, I., Analyst, 113, 1988, p. 1 677.
55. MOCHIZUKI, T. şi KURODA, R., Fresenius' Z. Anal. Chem., 309, 1981, p. 363.
56. BASSON, W. D. şi VAN STADEN, J. F., Analyst, **104**, 1979, p. 419.
57. MASOOM, M. şi TOWNSEND, A., Anal. Chim. Acta, 174, 1985, p. 293.
58. LAZARO, F., LUQUE DE CASTRO, M. D. şi VALCARCEL, M., Anal. Chim. Acta, **177**, 1984, p. 177.
59. KOERNER, C. A. şi NIEMAN, T. A., Anal. Chem., **58**, 1986, p. 116.
60. WILLIAMS, J. G., HOLMES, M. şi PORTER, D. G., J. Autom. Chem., **4**, 1982, p. 176.
61. OSBORNE, B. G., Analyst, 112, 1987, p. 137.
62. MASPOCH, S., BLANCO, M. şi CERDA, V., Analyst, **111**, 1986, p. 69.
63. MASUMOTA, K., KAMIKADO, H., MASUBARA, H.şi OSAJIMA, Y., Anal. Chem., **60**, 1988, p. 147.
64. LAREW, L. A., MEAD, D. A. şi JOHNSON, D. C., Anal. Chim. Acta, **204**, 1988, p. 43.
65. YAMAMOTO, M., YASUDA, M. şi YAMAMOTO, Y., Anal. Chem., **57**, 1985, p. 1 382.
66. KRUG, F. J., MORTATTI, J., PESENDRA, L. C. R., ZAGATTO, E. A. G. şi BERGAMIN, F. H., Anal. Chim. Acta, **125**, 1981, p. 29.
67. BASSON, W. D. şi VAN STADEN, J. F., Analyst, **103**, 1978, p. 296.
68. HANSEN, E. H., KRUG, F. J., GHOSE, A. K. şi RUZICKA, J., Analyst, **102**, 1977, p. 714.
69. YAMADA, M., KANAI, H. şi SUZUKI, S., Bull. Chem. Soc. Jap., **58**, 1985, p. 1 137.
70. BORGGAARD, O. K. şi JÖRGENSEN, S. S., Analyst, **110**, 1985, p. 177.
71. LAZARO F. RIOS A., LUQUE DE CASTRO, M. D. şi VALCARCEL, M., Analyst, **111**, 1986, p. 167.
72. OHTA, T., ARAI, Y. şi TAKITANI, SH., Anal. Sci., 3, 1987, p. 549.
73. HANSEN, P. W., Anal. Chim. Acta, **158**, 1984, p. 375.
74. DECRISTOFORO, G. şi KNAUSENDER, F., Anal. Chim. Acta, **163**, 1984, p. 73.
75. SCHNEIDER, I., Anal. Chim. Acta, **166**, 1984, p. 293.
76. LUNDBÄCK, H., JOHANSSON, G. şi HOLST, O., Anal. Chim. Acta, **155**, 1983, p. 47.
77. KUDOH, SH. şi NAKAMURA, H., Anal. Sci., **4**, 1988, p. 493.
78. RILEY, C., ROCKS, B. F., SHERWOOD, R. A. şi ASLETT, L. H., J. Autom. Chem., **5**, 1983, p. 32.
79. KARLBERG, B. şi THELANDER, S., Analyst, **103**, 1978, p. 1 154.
80. SHAH, M. H. şi STEWART, J. T., Anal. Lett., **16**, 1983, p. 913.
81. LANDIS, J. B., Anal. Chim. Acta, **114**, 1980, p. 155.
82. TOUGAS, T. P. şi CURRAN, D. J., Anal. Chim. Acta, **161**, 1984, p. 325.
83. OLSSON, B., Anal. Chim. Acta, **209**, 1988, p. 123.
84. VAN STADEN, J. F., Fresenius' Z. Anal. Chem., **315**, 1983, p. 141.
85. CALATAYUD, J. M., PASCUAL MARTI, M. C. şi SAGRADO VIVES, S., Anal. Lett., **19**, 1986, p. 2 023.
86. ANAGNOSTOPOULOU, P. I. şi KOUPARIS, M. A., Anal. Chem., **58**, 1986, p. 322.
87. ROCKS, B. F., WARTAEL, S. M., SHERWOOD, R. A. şi RILEY, C., Analyst, **110**, 1985, p. 669.
88. SVENSSON, G. şi ANFFÄLT, T., Clin. Chem. Acta, **119**, 1982, p. 7.
89. WORSFOLD, P. J., RUZICKA, J. şi HANSEN, E. H., Analyst, **106**, 1981, p. 1 309.
90. WISE, J. A., HEINEMANN, W. R. şi KISSINGER, P. T., Anal. Chim. Acta, **172**, 1985, p. 1.
91. HANSEN, E. H., RUZICKA, J. şi GHOSE, A. K., Anal. Chim. Acta, **100**, 1978, p. 151.
92. YAO, T., Anal. Chim. Acta, **153**, 1983, p. 169.


**Intrat în redacţie: 8.II.1990**

CONSTANTIN DAN TACĂ
MIHAELA PĂUNESCU

# Studiul experimental al stării de tensiuni în pereții recipientelor paralelipipedice cu flanșe dreptunghiulare

C.Z.: 538.551.5:66.023.23

*Lucrarea prezintă instalația experimentală, modelul încercat, metodica încercărilor și rezultatele obținute în urma măsurătorilor tensometrice efectuate în diferite zone ale modelului. Sînt prezentate tensiunile care apar în pereții recipientului de formă paralelipipedică cu flanșă dreptunghiulară și unghiul cu care se rotește flanșa, atît în faza de prestrîngere (montaj) a flanșei, cît și în cea de exploatare.*

*The paper presents the experimental plant, the model tested, the methodology of testing and the results obtained following the tensiometric measurements carried out in different areas of the model. The tensions that appear in the walls of the tanks having a parallelipipedic shape with rectangular flange and the angle at which the flange rotates, both in the prescrewing phase (installation) of the flange and in the operating phase are presented.*

*В работе описана опытная установка, испытаная модель, методика испытаний и результаты, полученные при тенсиометрических измерениях, проведенных в разных зонах модели. Описаны напряжения, появляющиеся в стенках сосудов пареллелепипедной формы с прямоугольным фланцем и угол вращения фланца, как на этапе пре-затяжки фланца (монтаж), так и во время эксплуатации.*

Construcția de formă paralelipipedică cu flanșă dreptunghiulară este mult mai rar întîlnită în construcția utilajului chimic, comparativ cu alte forme, cum ar fi: cilindrul, sfera, elipsoidul sau conul. Cu toate acestea, există cazuri în care se utilizează cutii paralelipipedice, ca de exemplu: camerele de capăt ale schimbătoarelor de căldură cu țevi cu aripioare sau diferite vase de depozitare, care funcționează la presiuni și temperaturi mici și medii [1—3].

Aceste construcții pun probleme teoretice și experimentale mult mai complexe, în special prin încărcarea neaxial-simetrică și rigiditatea diferită a elementelor componente, comparativ cu formele clasice utilizate în construcția recipientelor sub presiune.

În lucrare se prezintă următoarele două obiective realizate experimental:

*a)* măsurarea deformațiilor și stabilirea pe această bază a tensiunilor din pereții unui recipient de formă paralelipipedică;

*b)* măsurarea unghiului cu care se rotește flanșa dreptunghiulară.

De la început, se face precizarea că măsurătorile au fost efectuate în două situații:

— în momentul prestrîngerii șuruburilor flanșei (la montaj),

— în condiții de exploatare, la diferite trepte de presiune, la temperatura obișnuită ($\approx 20°C$), utilizînd ca mediu de lucru apa.

## I. Descrierea instalației experimentale (fig. 1)

În vederea atingerii scopului propus, a fost proiectat și realizat un model de recipient paralelipipedic, cu flanșe și capac dreptunghiulare, a cărui formă și dimensiuni sînt prezentate în figura 2.

Modelul a fost conceput în așa fel încît, în ansamblu, să reprezinte o construcție elastică și să poată oferi o imagine concludentă asupra stării de tensiuni și deformații ale unui utilaj de această formă.

Grosimea pereților recipientului este de 6 mm, iar grosimea flanșei și a capacului de 18 mm. Strîngerea capacului s-a făcut cu 20 de prezoane M 16, iar garnitura a fost executată din marsit universal (STAS 3498-81), cu grosimea de 3,0 mm și lățimea de 25 mm.

Instalația mai cuprinde o pompă volumică, un tensometru electronic și dispozitivele de comutare și echilibrare.

Măsurarea deformațiilor din pereții recipientului s-a făcut cu ajutorul traductorilor tensometrici rezistivi amplasați în două zone:

— zona 1, în imediata vecinătate a flanșei (latura mare) (fig. 2);

Ing. CONSTANTIN DAN TACĂ și dr. ing. MIHAELA PĂUNESCU, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Mecanică.

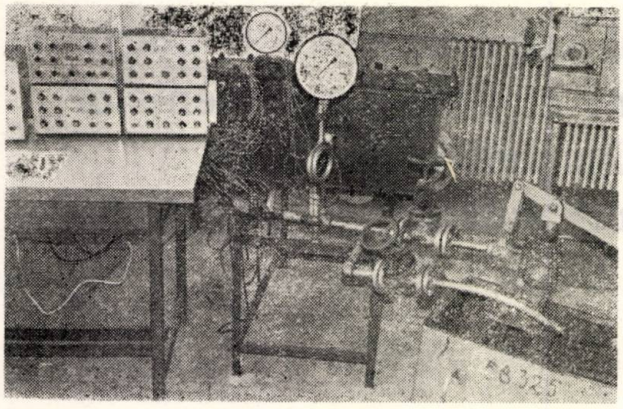


Fig. 1.

— zona 2, la jumătatea înălțimii peretelui, prezentată, de asemenea, în figura 2.

Măsurarea rotației flanșei s-a făcut cu ajutorul a două comparatoare montate pe flanșă, prin intermediul unor tije filetate. S-a măsurat unghiul cu care se rotește flanșa la jumătatea distanței dintre două prezoane, în două zone: la mijlocul laturii mari a flanșei (*A*) și la capătul acesteia (*B*).

## II. Metodica încercărilor și rezultate obținute

1. *Măsurarea deformațiilor și stabilirea tensiunilor în pereții recipientului*

*a.* Faza de prestrîngere (montaj) a asamblării cu flanșe

După echilibrarea punții tensometrice s-a trecut la strîngerea uniformă a prezoanelor cu ajutorul cheii dinamometrice. Fiecare dintre cele 20 de prezoane, a fost strîns cu un moment de torsiune $M_t = 60$ Nm, corespunzător unei forțe axiale $P = 22\,500$ N. Pentru micșorarea frecării dintre piuliță și flanșă, între aceste piese s-au montat, pe prezoane, rulmenți axiali.

Variația tensiunilor verticale ($\sigma_1$), orizontale ($\sigma_2$) și echivalente ($\sigma_{ech}$), în cele două zone 1 și 2 ale peretelui recipientului, calculate utilizînd datele experimentale pentru faza de prestrîngere, a fost prezentată în figurile 3 și 4.

*b.* În condiții de exploatare — recipientul este supus unei presiuni interioare

În vederea evaluării separate a efectului presiunii interioare, după prestrîngere, s-a echilibrat din nou puntea tensometrică și apoi s-a ridicat, treptat, presiunea în recipient. Treptele de presiune la care s-au efectuat măsurătorile au fost: 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 și 0,25 MPa.

Rezultatele experimentale obținute, prelucrate, în cazul presiunii interioare $p_i = 0{,}25$ MPa, sînt ilustrate, de exemplu, de diagramele din figurile 5 și 6.

*c.* Tensiuni totale

În cazul determinării tensiunilor totale din exploatare (datorate prestrîngerii și presiunii interioare), s-a procedat în felul următor:

1 — s-a depresurizat recipientul;
2 — s-a slăbit strîngerea prezoanelor;
3 — s-a echilibrat puntea tensometrică;
4 — s-au strîns prezoanele ($M_t = 60$ Nm);
5 — s-a ridicat treptat presiunea interioară, notîndu-se deformațiile corespunzătoare fiecărei trepte de presiune.

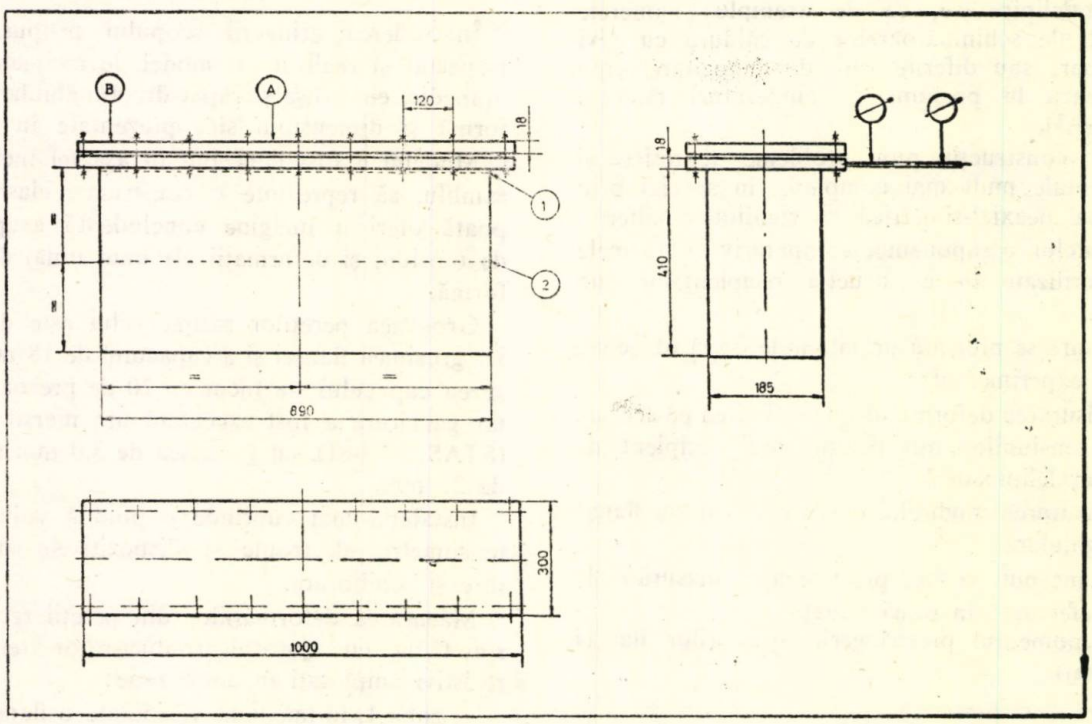



Fig. 2.

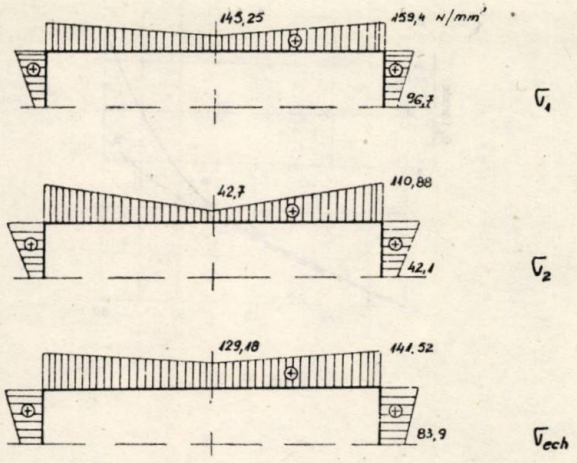



Fig. 3. Prestrîngere — zona *1*; ($M_t = 80$ Nm)

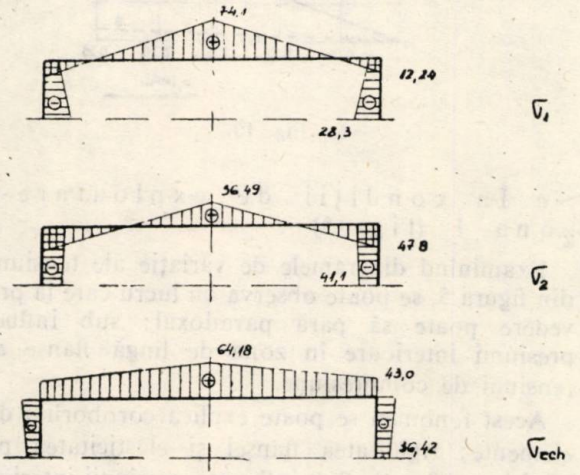



Fig. 4. Prestrîngere — zona *2*; ($M_t = 80$ Nm)

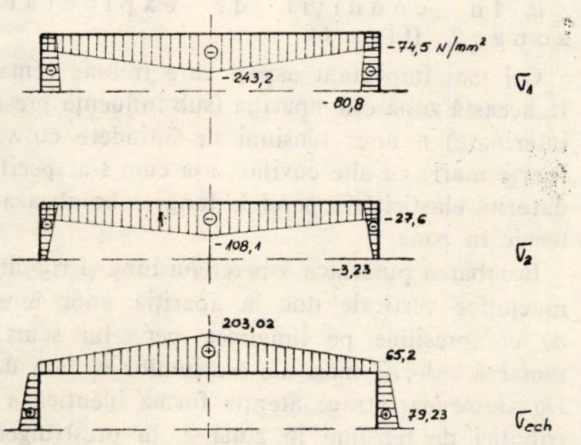



Fig. 5. Efectul presiunii — zona *1*; ($p_i = 0{,}25$ MPa)

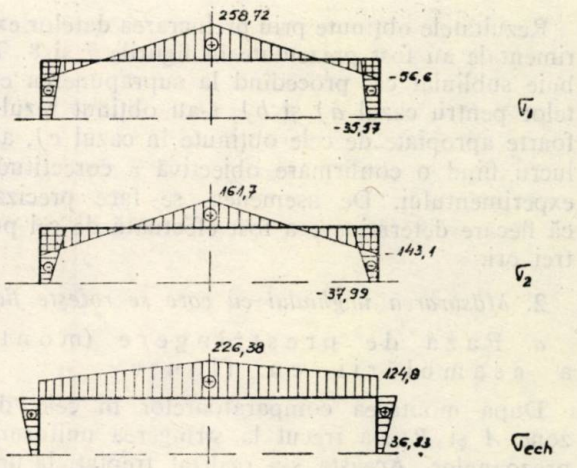



Fig. 6. Efectul presiunii — zona *2*; ($pi = 0{,}25$ MPa)

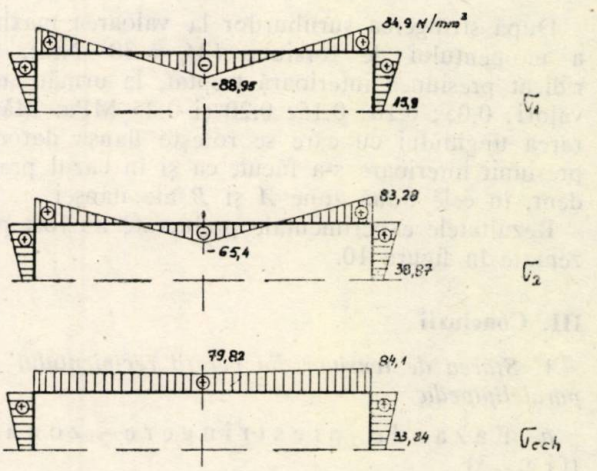



Fig. 7. Tensiuni totale — zona *1*; ($p_i = 0{,}25$ MPa)

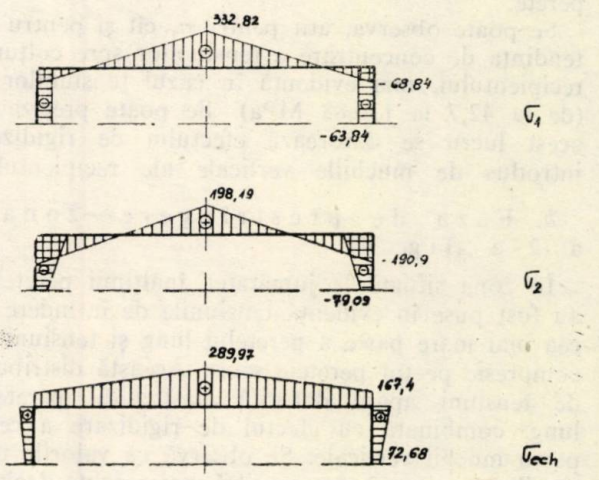



Fig. 8. Tensiuni totale — zona *2*; ($p_i = 0{,}25$ MPa)

Rezultatele obținute prin prelucrarea datelor experimentale au fost prezentate în figurile 7 și 8. Trebuie subliniat că, procedînd la suprapunerea efectelor pentru cazul *a)* și *b)*, s-au obținut rezultate foarte apropiate de cele obținute în cazul *c)*, acest lucru fiind o confirmare obiectivă a corectitudinii experimentului. De asemenea, se face precizarea că fiecare determinare a fost efectuată de cel puțin trei ori.

2. *Măsurarea unghiului cu care se rotește flanșa*

*a.* Faza de prestrîngere (montaj) a asamblării cu flanșe

După montarea comparatoarelor în cele două zone *A* și *B*, s-a trecut la strîngerea uniformă a prezoanelor. Aceasta s-a realizat treptat, la următoarele valori ale momentelor de torsiune: 20, 40, 60 și 80 Nm. Variația unghiului cu care se rotește flanșa $\theta_f$ în funcție de momentul de torsiune, stabilit experimental, este reprezentată în figura 9.

*b.* În condiții de exploatare

După strîngerea șuruburilor la valoarea maximă a momentului de torsiune ($M_t = 80$ Nm), s-a ridicat presiunea interioară treptat, la următoarele valori: 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 și 0,25 MPa. Măsurarea unghiului cu care se rotește flanșa datorită presiunii interioare s-a făcut, ca și în cazul precedent, în cele două zone *A* și *B* ale flanșei.

Rezultatele experimentale prelucrate au fost prezentate în figura 10.

## III. Concluzii

1. *Starea de tensiuni din pereții recipientului paralelipipedic*

*a.* Faza de prestrîngere — zona 1 (fig. 3)

În urma strîngerii șuruburilor, în zona din imediata apropiere a îmbinării dintre flanșă și perete, apar tensiuni de întindere, atît pe direcție verticală ($\sigma_1$) cît și pe direcție orizontală ($\sigma_2$). Întinderea apare datorită tendinței flanșei modelului de a se roti spre capac și de a trage, în același timp, de perete.

Se poate observa, atît pentru $\sigma_1$ cît și pentru $\sigma_2$, tendința de concentrare a tensiunilor spre colțurile recipientului, mai evidentă în cazul tensiunilor $\sigma_2$ (de la 42,7 la 110,88 MPa). Se poate preciza că acest lucru se datorează efectului de rigidizare introdus de muchiile verticale ale recipientului.

*b.* Faza de prestrîngere — zona a 2-a (fig. 4)

În zona situată la jumătatea înălțimii peretelui, au fost puse în evidență tensiunile de întindere pe cea mai mare parte a peretelui lung și tensiuni de compresie pe tot peretele scurt. Această distribuție de tensiuni apare datorită elasticității peretelui lung, combinată cu efectul de rigidizare a celor patru muchii verticale. Se observă că valorile tensiunilor în zona 2 sînt sensibil mai scăzute decît în zona 1 (a se vedea valorile rezultate pentru $\sigma_{ech}$).

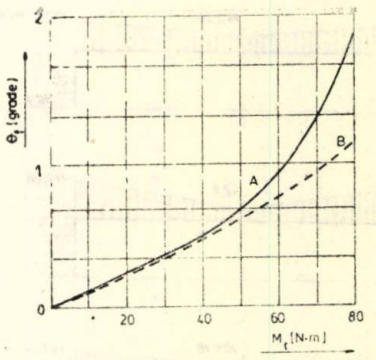



Fig. 9.

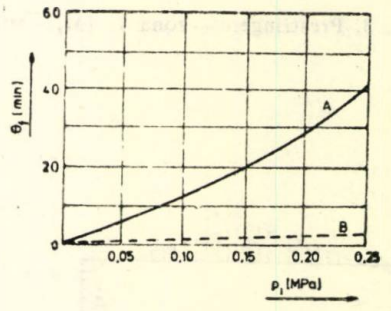



Fig. 10.

*c.* În condiții de exploatare — zona 1 (fig. 5)

Examinînd diagramele de variație ale tensiunilor din figura 5, se poate observa un lucru care la prima vedere poate să pară paradoxal: sub influența presiunii interioare în zona de lîngă flanșe apar tensiuni de compresiune.

Acest fenomen se poate explica coroborînd două elemente: rigiditatea flanșei și elasticitatea peretelui lung (fig. 6). Sub influența presiunii interioare, peretele lung se bombează puternic în zona 2, ducînd la micșorarea unghiului dintre flanșă și perete în zona 1; astfel, iau naștere în această zonă tensiuni de compresiune. Se poate remarca, de asemenea, că în această zonă, tensiunile verticale ($\sigma_1$) sînt mult mai mari decît cele orizontale ($\sigma_2$).

*d.* În condiții de exploatare — zona 2 (fig. 6)

Cel mai important aspect care trebuie remarcat în această zonă este apariția (sub influența presiunii interioare) a unor tensiuni de întindere cu valori foarte mari; cu alte cuvinte, așa cum s-a specificat, datorită elasticității, peretele lung se bombează puternic în zona 2.

Bombarea puternică a peretelui lung și rigiditatea muchiilor verticale duc la apariția unor tensiuni de compresiune pe lungimea peretelui scurt. Se remarcă valorile mari ale tensiunilor $\sigma_1$ față de $\sigma_2$. De asemenea, atrage atenția forma identică a distribuției de tensiuni în zona 2, la prestrîngere și sub efectul presiunii interioare (fig. 4 și 6).

*e.* Tensiuni totale—zona 1 (fig. 7)

Dacă se are în vedere atît efectul prestrîngerii cît şi efectul presiunii interioare în zona de lîngă flanşe, se poate observa cu uşurinţă din figura 7 o stare de tensiuni mult mai favorabilă decît în cazul considerării separate a celor două solicitări (fig. 3 şi 5). Astfel, tensiunea maximă echivalentă scade la 79,82 MPa, de la 129,18, şi, respectiv, 203,2 MPa. Se remarcă, de asemenea, uniformizarea tensiunilor echivalente.

*f.* Tensiuni totale—zona 2 (fig. 8)

Datorită prestrîngerii şi acţiunii presiunii interioare, în zona situată la jumătatea înălţimii peretelui apar tensiuni de întindere (cu valori foarte mari) pe cea mai mare parte a peretelui lung şi tensiuni de compresiune pe toată lungimea peretelui scurt. Aceste rezultate se pot verifica cu uşurinţă dacă avem în vedere forma identică a diagramelor care reprezintă distribuţia de tensiuni sub influenţa prestrîngerii şi presiunii interioare (fig. 4 şi 5).

Se remarcă, de asemenea, valorile sensibil mai mari ale lui $\sigma_1$ faţă de $\sigma_2$ şi valoarea mult mai mare a lui $\sigma_{ech}$ în zona 2 faţă de zona 1.

2. *Rotaţia flanşei*

*a.* Faza de prestrîngere (fig. 9)

Analizînd diagramele prezentate în figura 9, se pot trage următoarele concluzii:

— cu cît şuruburile sînt strînse mai puternic, cu atît rotaţia flanşei este mai mare;

— valoarea maximă a rotaţiei, corespunzătoare strîngerii maxime aplicate în experimentările efectuate a fost $\theta_f = 1° 45'$;

— pînă la $M_t = 60$ Nm, valorile rotaţiilor flanşei în zonele *A* şi *B* sînt apropiate; peste această valoare a momentului de strîngere, se observă o creştere mai accentuată a rotaţiei flanşei în zona *A* faţă de zona *B*; se poate aprecia că rotaţia mai mică în zona *B* se datoreşte efectului de rigidizare a muchiilor.

*b.* În condiţii de exploatare (fig. 10)

Sub efectul presiunii interioare, rotaţia flanşei apărută la prestrîngere se accentuează. Astfel, ridicînd presiunea interioară pînă la 0,20 MPa, s-a măsurat o rotaţie suplimentară în zona *A* de 30'. Majorarea rotaţiei în zona *B* a fost neînsemnată $\sim$ 2'.

Din cele prezentate rezultă că fenomenul de pierdere a etanşeităţii asamblării cu flanşe dreptunghiulare poate să apară, în primul rînd, în faza de prestrîngere a acesteia. Deci, se pune şi aici problema alegerii corespunzătoare a dimensiunilor flanşei şi garniturii de etanşare, astfel încît forţa de prestrîngere să fie cît mai mică. Aceasta are efecte favorabile nu numai asupra etanşeităţii asamblării ci şi asupra solicitării elementelor componente şi, implicit, asupra economiei de material metalic, în condiţiile siguranţei în funcţionare a subansamblului flanşe.

Rezultatele obţinute experimental, prezentate în lucrare, se pot compara cu cele teoretice, în vederea aprecierii metodelor de calcul atît pentru cutia paralelipipedică, cît şi pentru flanşa dreptunghiulară, utilizate în construcţia diferitelor utilaje.

**Bibliografie**


1. KLAPP, E., Apparate-und Aulagentechnik, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980, p. 520.
2. * * * Swedish Pressure Vessel Code. Flat rectangular, square or elliptic covers, cap. 26, 1967.
3. PONOMARIOV, S. D., „Calculul de rezistenţă în construcţia de maşini", II, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1963.
4. BUZDUGAN, GH. şi BLUMENFELD, M., „Tensometrie electrică rezistivă", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1966.
5. THEOCARIS, P. S. şi BUGA, M., „Analiza experimentală a tensiunilor", I şi II, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1982.



**Intrat în redacţie: 13. III. 1989**


# brevete

## PROCEDEU DE ACOPERIRE ELECTROCHIMICĂ CU CUPRU A ALUMINIULUI

**Brevet RO nr. 96 128**

Invenţia se referă la un procedeu de îmbunătăţire a proprietăţilor electrice a aluminiului prin depunerea electrochimică a cuprului direct pe materialul de bază.

Pregătirea aluminiului presupune îndepărtarea stratului natural de oxid de aluminiu de pe suprafaţa lui prin corodare, după care se depune un strat de cupru electrolitic.

Soluţia poate fi utilizată în scopul îmbunătăţirii proprietăţilor contactelor electrice, pe aluminiu cît şi îmbunătăţirea sudabilităţii prin cositorire.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:
— înlătură faza de obţinere a unui strat intermediar;
— foloseşte substanţe accesibile;
— permite obţinerea de straturi aderente şi uniforme

Cerere de brevet nr.: 125 297
Data înregistrării: 8.11.86
Data publicării: 21.12.88
Int.Cl.[4]: C 25 D 3/38

Solicitant; Titular: Institutul de Cercetare ştiinţifică şi Inginerie Tehnologică pentru Industrie Electrotehnică, Iaşi

## ALIAJ DE TIP DURALUMINIU CU GRAFIT ŞI PROCEDEU DE OBŢINERE A ACESTUIA

**Brevet RO nr. 96 218**

Invenţia de faţă se referă la un aliaj Al, Cu, Mg, Mn, C care se obţine prin turnare. Pentru aceasta se elaborează şarja de compoziţie predeterminată, sub strat de flux uzual de protecţie, insuflînd eventual argon pentru degazarea topiturii, preliminar introducerii magneziului şi introducînd concomitent cu cantitatea de magneziu în topitură aliajul modificator AlTiB, sub agitare intensă şi, respectiv, adaosul de grafit, fin divizat, după care topitura se toarnă uzual în cochilii metalice.

Invenţia de faţă prezintă următoarele avantaje:
— se realizează duraluminiuri grafitate cu domenii largi de utilizare;
— se realizează piese din aliaje de aluminiu grafitate compacte direct din turnare.

Cerere de brevet nr.: 122 917
Data înregistrării: 7.04.86
Data publicării: 10.01.89
Int.Cl.[4]: C 22 C 21/12
C 22 C 1/02

Titular: Institutul de Cercetări Metalurgice, ACEIPTAA, Bucureşti

NICOLAE BUCUR
VICTORIA D. SANDU
MIRCEA A. RUSU
CONSTANTIN PUICĂ
AUGUSTIN ZERIU

# Studiul toxicologic al unor produși intermediari ai acidului crizantemic (glicocoletilesterclorhidrat și clorură de metalil)

C.Z.: 547.466.2:615.9

*Pentru caracterizarea toxicologică a glicocoletilesterclorhidratului (GEC) și a clorurii de metalil (CM), intermediari în sinteza acidului crizantemic, s-au efectuat teste prin metode biochimice, citogenetice, histologice și histoenzimologice privind determinarea toxicității acute la șobolani ($DL_{50}$), a gradului de iritabilitate cutanată la iepurii de casă, a efectului citogenetic și a toxicității subcronice. Rezultatele permit caracterizarea substanțelor din punct de vedere toxicologic (GEC — slab toxic, CM — moderat toxic). Ele nu produc iritarea pielii și nu au efecte mutagene. Administrate subcronic, produc modificări histologice și histoenzimologice moderate, fără semnificație patologică.*

*For the toxicological characterization of the glycolethylesterchlorohydrate (GEC) and of the methallyl chloride (CM), intermediates in the synthesis of the chrysanthemic acid, tests were performed on rats for the determination of the accute toxicity ($DL_{50}$), on rabbits for the determination of the epidermal irritability, of the cytogenetic effect and of the underchronical toxicity. The biochemical, cytogenetic, hystological and hystoenzymoligical investigations make possible the characterization of the substances from the toxicological viewpoint (GEC = low toxicity, CM = average toxicity). They do not irritate the skin and are not mutational. By under-chronical administration they lead to moderate hystological and hystoenzymological modifications without any pathologic significance.*

*Для того, чтобы охарактеризовать токсикологически хлоргидрат этилового эфира гликоколя (GEC) и металлилхлорид (CM), промежуточные продукты для синтеза хризантемовой кислоты, были проведены тесты при помощи биохимических, цитогенетических, гистологических и гистоэнзимологических методов, по определению острой токсичности для крыс ($СД_{50}$), степени кожной раздражаемости для кроликов, цитогенетического эффекта и подхронической токсичности. Результаты позволяют охарактеризовать упомянутые вещества с токсикологической точки зрения (GEC — слабо токсичен, CM — умеренно токсичен). Они не вызывают раздражения кожи и не проявляют мутагенных эффектов. При применении в подхронических дозах они вызывают умеренные гистологические и гистоэнзимологические изменения, не имеющие патологического значения.*

Substanțele care fac obiectul acestei cercetări: glicocoletilesterclorhidratul și clorura de metalil sînt principalii intermediari în sinteza acidului crizantemic. Acțiunea toxicologică a acestora nu este cunoscută, iar în acest studiu se lămuresc unele aspecte toxicologice foarte importante pentru cei ce lucrează la fabricarea acidului crizantemic, în special, și a piretroizilor, în general.

Proprietățile fizico-chimice ale substanțelor sînt următoarele:

Biolog NICOLAE BUCUR, biolog VICTORIA D. SANDU, biolog MIRCEA A. RUSU, biolog CONSTANTIN PUICĂ și biolog AUGUSTIN ZERIU, Centrul de Cercetări Biologice — Cluj-Napoca.

Glicocoletilesterclorhidrat: (GEC) sintetizat de CCO-București:

Formula chimică:

$$CH_3—CH_2—COC—CH_2—NH_3Cl.$$

Starea fizică: cristale albe.

Masa moleculară: 139,58.

Solubilitatea: foarte solubil în apă și alcool, insolubil în solvenți organici.

Clorura de metalil (CM), sintetizat de ICPAO — Mediaș:

Formula chimică:

$$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}—CH_2Cl$$

Starea fizică: lichid incolor, volatil, cu miros dezagreabil.

Masa moleculară: 90,55.

Densitatea: 0,925 la 20°C.

Miscibilă cu etanol, eter etilic, cloroform etc.

**Material şi metode**

Pentru caracterizarea toxicologică a celor două substanţe au fost efectuate următoarele teste:

1. *Toxicitatea acută.* ($DL_{50}$) s-a determinat pe şobolani femele, din rasa Wistar alb, cu greutatea de 200 ± 20 g. Administrarea substanţelor de cercetat s-a făcut prin gavaj per os, cu o sondă intragastrică din cauciuc, adaptată la o seringă, individual, pentru fiecare animal, în funcţie de greutatea sa. Pentru ambele substanţe, testul de toxicitate acută s-a început cu cantitatea de 6 000 mg/kg greutate corporală, coborîndu-se concentraţia pînă la pragul de letalitate (cînd nu s-a obţinut mortalitate), folosindu-se în total 210 şobolani. Administrarea substanţei s-a făcut dimineaţa, animalele fiind à jeun. După administrarea dozei unice de substanţă, şobolanii au fost supravegheaţi timp de 14 zile. Datele obţinute au fost prelucrate după metoda probitelor — aplicată după procedeul grafic şi numeric, descris de Weber (1961). Pentru fiecare doză au fost folosiţi cel puţin 10 şobolani, iar la dozele discutabile, 20—24 indivizi.

2. *Testul de iritabilitate cutanată* s-a efectuat pe tegumentul iepurilor din rasa Chinchilla, cu greutatea de 1000 g, grupaţi astfel:

— lotul *A* — format din 4 iepuri, cărora li s-a aplicat pe piele cîte un tampon cu 1 ml soluţie de glicocoletilesterclorhidrat 50%;

— lotul *B* — format din 4 iepuri, cărora li s-a aplicat pe piele tampon cu soluţie de GEC 25%;

— lotul *C* — format tot din 4 iepuri, cărora li s-au aplicat tampoane cu cîte 1 ml soluţie concentrată de clorură de metalil;

— lotul *D* — format din 4 iepuri, cărora li s-a aplicat pe piele soluţie de clorură de metalil 50%;

— lotul *M* (martor) — format din 2 iepuri, cărora li s-au aplicat pe zona depilată tampoane cu apă distilată.

În prealabil, pielea iepurilor a fost depilată în regiunea dorsolaterală pe circa 20 $cm^2$. Pe această suprafaţă s-a aplicat pansamentul oclusiv cu substanţa de testat. După 24 ore pansamentul a fost îndepărtat, urmărindu-se efectele. Iepurii au fost supravegheaţi în continuare timp de 7 zile, controlîndu-se reacţia locală şi starea generală.

3. *Determinarea efectelor citogenetice.* În vederea efectuării observaţiilor citogenetice privind mutagenitatea acestor substanţe la animale, au fost trataţi cîte 4 şobolani cu greutatea de 70 g, prin injecţii intraperitoneale cu doza unică de 100 mg/kg corp (Terenyi, 1967).

Animalele au fost sacrificate după 24 de ore de la injectare, în scopul observării inducerii procesului de micronucleaţie (dacă este cazul).

Observaţiile citologice au fost efectuate în măduva hematogenă extrasă din femur şi întinsă pe lame microscopice în ser de viţel. Preparatele microscopice au fost colorate cu soluţie May-Grunwald şi Giemsa 10%. S-au făcut apoi citiri la cîte 2 000 de eritrociţi tineri, la microscopul optic.

4. *Studiul toxicităţii subcronice.* Cele două substanţe au fost administrate şobolanilor Wistar alb femele, cu greutatea de aproximativ 140 g, timp de 3 luni. Dozele de substanţe au fost calculate în funcţie de toxicitatea acută a acestora: la glicocoletilesterclorhidrat, fiind slab toxic, s-a calculat 5% din $DL_{50}$-181 mg/kg corp zilnic. La clorura de metalil, cu o toxicitate mai ridicată, 1% din $DL_{50}$, revenind 6,76 mg/greutate corporală zilnic.

Animalele de experienţă au fost împărţite în 3 loturi:

— lotul I, constituit din 15 animale, la care s-a administrat GEC;

— lotul II, constituit tot din 15 animale, tratate cu CM;

— lotul M (martor), format din 10 animale.

După administrarea substanţelor, animalele au fost hrănite conform normelor Ministerului Sănătăţii. Tratamentul fiind de lungă durată, animalele au fost cîntărite din 15 în 15 zile, recalculîndu-se doza în funcţie de greutatea lor. Sacrificarea animalelor s-a făcut prin secţionare cervicală, recoltîndu-se sîngele pentru probele biochimice, apoi s-au prelevat fragmente de ficat, intestin, rinichi şi glande suprarenale pentru preparatele histologice şi histoenzimologice.

Metodele utilizate pentru determinarea toxicităţii subcronice au fost următoarele:

Metode biochimice: determinarea activităţii transaminazelor serice: glutamico-oxalacetică (GOT) şi glutamico-piruvică (GPT) prin metoda Reitman şi Frankel (Fauvert, 1957).

Metode histologice, histochimice şi histoenzimatice: la sacrificarea animalelor, s-au recoltat fragmente de ficat, intestin, rinichi şi glande suprarenale. O parte din aceste fragmente au fost fixate în formol 10% şi prelucrate corespunzător, în vederea studiului histologic. (Mureşan şi colab., 1974). O altă parte din fragmentele de intestin şi ficat au fost îngheţate rapid în azot lichid şi secţionate la criotomul SLEE. Pe aceste fragmente, groase de 10 μ, s-au efectuat, prin tehnicile uzuale descrise de Mureşan şi colab. (1976), reacţiile pentru evidenţierea lipidelor sudanofile şi a activităţii următoarelor enzime: lactatdehidrogenaza (LDH), succinatdehidrogenaza (SDH) glutamatdehidrogenaza (GDH), citocromoxidaza (CyOx), adenozintrifosfataza (ATP), fosfataza acidă (F.ac.) şi fosfataza alcalină (F.al.).

**Rezultate şi discuţii**

Pentru determinarea toxicităţii acute a celor două substanţe au fost utilizaţi 210 şobolani. În cazul glicocoletilesterclorhidratului (GEC), considerîndu-se substanţa slab toxică, primele doze încercate au fost de 12 000 şi de 8 000 mg/kg greutate corporală.

La aceste cantităţi, însă, animalele de experienţă au murit în 24 de ore. La concentraţii de 6 000 şi 5 000 mg/kg au murit toate animalele în cele 14 zile cît au fost ţinute sub observaţie (mortalitate 100%). La doza de 4 500 mg au murit 86,4%, la 4 000 — 66,6%, la 3 500 — 41,6%, la 3 000 — 20%, iar la doza de 2 500 mg/kg greutate corporală mortalitatea a fost 0. După prelucrarea datelor prin metoda probitelor a fost obţinută valoarea $DL_{50}$ = =3 622 mg/kg greutate corporală, avînd ca limită de securitate, la $p = 0,05$, valorile cuprinse între 3 420 şi 3 837 mg/kg greutate corporală, ceea ce permite să se afirme că glicocoletilesterclorhidratul se încadrează, după clasificarea lui Gosselin (1976), în categoria substanţelor *moderat toxice*, iar în clasificările lui Deichmann (1969) şi Ulanova (1975), în categoria substanţelor *slab toxice*.

La clorura de metalil, în doză de 1 120 mg/kg corp (1,2 ml/kg), toate animalele au murit în decurs de 7 zile — mortalitate 100%, la doza de 930 mg au murit 80%, la 740 mg, mortalitatea a fost de 54,5%. La doza de 560 mg — 33,3%, iar la doza de 370 mg — 10% mortalitate. În sfîrşit, la doza de 280 mg/kg greutate corporală, mortalitatea a fost 0. Datele au fost prelucrate după metoda probiltelor, obţinîndu-se $DL_{50}$ = 676 mg/kg greutate corporală, avînd ca limită de securitate, la $p = 0,05$, valori cuprinse între 590 şi 774 mg/kg greutate corporală. Această substanţă se încadrează, după clasificarea lui Gosselin, între substanţele foarte toxice şi moderat toxice, iar după Deichmann şi Ulanova, în categoria toxic moderat.

După 24 de ore de la aplicarea substanţelor pe pielea iepurilor, pansamentul ocluziv a fost îndepărtat, urmărindu-se eventualele efecte iritante. Nu s-a constatat nici un semn de iritabilitate cutanată locală, atît la glicocoletilesterclorhidrat în concentraţie de 50 şi 25%, cît şi la clorura de metalil, soluţie concentrată (ca atare) sau diluată 50% cu apă. Nu s-au constatat nici manifestări patologice sau alte aspecte de afectare.

Observaţiile citogenetice au fost efectuate pe populaţii de celule din măduva hematogenă extrasă din femurul izolat.

Din analiza celor 8000 de celule, rezultă că cele două substanţe (GEC şi CM), injectate într-o singură doză, intraperitoneal, în valoare de 100 mg/kg greutate corporală, nu a produs modificări în comparaţie cu animalele de control şi se situează sub limita nivelului de afectare descris în literatura de specialitate, de 0,5% micronuclee (Schmidt, 1987).

*Studiul toxicităţii subcronice.* În decursul tratamentului nu s-a înregistrat mortalitate la nici unul din loturile în lucru. Starea animalelor a fost bună, iar aparent dezvoltarea lor nu a avut de suferit.

Chiar dacă substanţele testate nu au influenţat negativ creşterea şi dezvoltarea animalelor, studiile metabolice relevă, însă, unele aspecte de dereglare a proceselor specifice unor organe.

**Tabelul 1**

MICRONUCLEAŢIA ÎN MĂDUVA HEMATOGENĂ DE ŞOBOLAN TRATAT CU 100 mg/kg gr. CORP DE GEC ŞI CM

| Nr. crt. şob. | Număr celule analizate | Număr celule cu micronuclee | | |
|---|---|---|---|---|
| | | GEC | CM | Mt. |
| 1 | $2 \cdot 10^3$ | 3 | 1 | 1 |
| 2 | $2 \cdot 10^3$ | 2 | 2 | 1 |
| 3 | $2 \cdot 10^3$ | 0 | 3 | 2 |
| 4 | $2 \cdot 10^3$ | 3 | 0 | 2 |
| Total | 8000 | 8(0,4%) | 6(0,3%) | 6(0,3%) |

Astfel, activitatea transaminazelor serice suferă modificări în comparaţie cu lotul-martor. GPT seric scade cu —42,7% la lotul I (GEC — 5%) şi cu —21,3% la lotul II (CM — 1%). La GOT, de asemenea, s-a remarcat o scădere semnificativă a activităţii enzimatice cu —23,5% la lotul I şi, respectiv, cu —21,9% la lotul II (tabelul 2).

**Tabelul 2**

ACTIVITATEA TRANSAMINAZELOR SERICE LA ŞOBOLANII TRATAŢI CU GEC ŞI CM

| | GPTS | | | GOTS | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | martor | lot I | lot II | martor | lot I | lot II |
| $X$ | 99,7 | 53,2 | 78,5 | 335 | 256,5 | 261,7 |
| $n.$ | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| $ES\pm$ | 3,2 | 5,4 | 8,6 | 14,5 | 7,9 | 7,9 |
| $D\%$ | — | −42,7 | −21,3 | — | −23,5 | −21,9 |
| $p.$ | — | 0,001 | 0,02 | — | 0,001 | 0,001 |

Scăderea valorilor activităţii transaminazelor serice, după literatura de specialitate (Dumitru, 1981) nu are semnificaţie patologică contuiată, ţinîndu-se cont că în patologie se acordă importanţă numai unei creşteri a valorii transaminazelor serice. Deci, scăderea activităţii transaminazelor din ser ar putea fi atribuită fie unei sinteze mai scăzute a enzimelor, fie unei eliberări diminuate prin membrana celulară care şi-a modificat temporar permeabilitatea.

Studiul morfologic al secţiunilor de intestin subţire din zona jejunală a evidenţiat la loturile tratate apariţia de ederne limfatice însoţite de infiltrate limfocitare accentuate în vilozităţile lungi. Aceste aspecte sînt mai frecvente la lotul tratat cu clorură de metalil.

Rezultatele studiului histoenzimologic asupra jejunului, exprimate conform uzanţei în valori convenţionale (tabelul 3), relevă faţă de martori modificări de sens similar la ambele loturi tratate, amplitudinea acestora fiind mai mare la lotul II. Astfel, la loturile GEC şi CM a fost înregistrată o creştere a activităţii fosfatazei acide şi LDH (numai la lotul GEC), concomitent cu inhibarea activităţilor fosfatazei alcaline, ATP-azei, CyOx şi SDH, atît în epiteliul vilozitar, cît şi în glandele Lieberkühn. Faptul că, în condiţiile experimentului efectuat,

**Tabelul 3**

EFECTELE GEC ŞI CM ASUPRA ACTIVITĂŢII ENZIMATICE DIN INTESTIN (JEJUN). (VALORI CONVENŢIONALE)

| Lot | Fosfatază acidă | | Fosfatază alcalină | | ATP-aza | | CyOx | | SDH | | LDH | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | E. | G. | E. | G. | E. | G. | E. | G. | E. | G. | E. | G. |
| Martor | 3 | — | 5 | 3 | 4 | 2,5 | 3,5 | 3 | 4 | 3,5 | 4,5 | 1,5 |
| Lot I | 3,5 | — | 4 | 2 | 3 | 2 | 3 | 2,5 | 3 | 2,5 | 5 | 4 |
| Lot II | 4 | — | 2 | 1,5 | 1,5 | 1 | 1,5 | 0,5 | 2 | 0,5 | 4,5 | 3,5 |

Observaţii: E — epiteliu vilozitar; G — glande Lieberkühn

GEC şi CM provoacă în intestinul subţire modificări histopatologice afectează enzimele indicatoare pentru funcţia membranară (F.alc., ATP-aza), mitocondrială (CyOx, SDH) şi lizozomală (F.ac.), îndreptăţeşte să se afirme că ele au o acţiune toxică asupra intestinului.

Pe baza intensităţii acestor modificări şi a datelor din literatură privind efectele altor substanţe toxice, se consideră că GEC are o toxicitate slabă, iar CM o toxicitate moderată asupra mucoasei intestinale.

În ceea ce priveşte ficatul, rezultatele histologice obţinute au arătat imagini de distrofie clară şi granulară, reduse ca extindere, în special, la lotul CM. La lotul tratat cu GEC, distrofia este mai redusă, în schimb sînt prezente infiltrate leucocitare — nu prea numeroase.

Activitatea enzimatică a fost şi ea influenţată în oarecare măsură de acţiunea celor două substanţe, dar în mod selectiv. Principalele modificări enzimatice apar în cazul lotului CM, care manifestă o activitate mai scăzută (LDH, SDH, ATP-aza). Administrarea de GEC la şobolani produce o scădere uşoară la LDH şi o creştere a fosfatazei acide. Modificările reacţiilor enzimatice în cazul LDH, SDH şi ATP-azei la lotul CM, în special, dovedesc o implicare a celor două substanţe, se subliniază, selectiv asupra metabolismului oxidoreducător şi energetic. La lotul intoxicat cu GEC, creşte şi activitatea fosfatazei acide, dar această creştere nu are o semnificaţie patologică, nefiind însoţită de augmentarea transaminazelor serice. Nu s-au observat necroze hepatocitare. Se poate că această uşoară creştere enzimatică să fie cauzată de o modificare a permeabilităţii selective a membranei lizozomale (tabelul 4).

**Tabelul 4**

TABLOUL MODIFICĂRILOR HISTOENZIMOLOGICE ÎN FICATUL ŞOBOLANILOR TRATAŢI CU GEC ŞI CM

| Lotul | F.ac. | F.alc. | ATP | CyOx | SDH | LDH | GDH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Martor | 1,5 | 0 | 2 | 2 | 2 | 2 | 0,5 |
| Lot I | 2 | 0 | 2 | 2 | 2 | 2/1,5 | 0,5 |
| Lot II | 1,5 | 0 | 1,5 | 2 | 1,5 | 1,5 | 0,5 |

Studiul histologic al glandelor suprarenale şi al rinichilor. Suprarenalele lotului tratat cu GEC prezintă un tablou histologic apropiat de martor. În schimb, la lotul tratat cu CM, tabloul morfologic este modificat: la unele animale stratul glomerular al corticalei este redus la unul sau două straturi celulare, printre care se observă unele infiltrate limfocitare. În zona fasciculată se remarcă unele infiltrate limfocitare. Zona reticulară este îngroşată, prezentînd celule cu citoplasma vacuolizată. Medulara este hipertrofiată, cordoanele celulare fiind separate de întinse spaţii lacunare. Citoplasma feocromocitelor este intens vacuolizată, unele celule prezentînd un nucleu hipertrofiat.

Rinichii, a căror funcţie principală este de excreţie, prezintă la lotul CM aspectele patologice cauzate de unele substanţe chimice, ca: medicamente, pesticide, îngrăşăminte chimice etc.

**Concluzii**

Obiectul acestui studiu l-a constituit analiza toxicologică acută şi subcronică a doi intermediari din sinteza acidului crizantemic: glicocoletilesterclorhidratul şi clorura de metalil. Din rezultatele obţinute se pot trage următoarele concluzii:

1. Glicocoletilesterclorhidratul, cu $DL_{50}$ = 3622 mg/kg greutate corporală, la şobolani, se încadrează din punct de vedere toxicologic în categoria substanţelor s l a b t o x i c e.

2. Clorura de metalil, avînd un $DL_{50}$ = 676 mg/kg greutate corporală se încadrează la substanţele m o d e r a t t o x i c e.

3. Cele două substanţe cercetate nu produc iritarea pielii, produşii fiind bine toleraţi.

4. Glicocoletilesterclorhidratul şi clorura de metalil nu au efecte mutagene.

5. Faptul că în condiţiile experimentului efectuat GEC (5% din $DL_{50}$) şi CM (1% din $DL_{50}$), administrat timp de 3 luni provoacă în intestin modificări histopatologice afectează enzimele indicatoare pentru funcţia membranară, mitocondrială şi lizozomală îndreptăţeşte să se afirme că acestea au o acţiune toxică asupra intestinului: GEC o toxicitate slabă, iar CM o toxicitate moderată.

6. Modificările histoenzimologice în ficat sînt moderat exprimate printr-o uşoară scădere a activităţii LDH, SDH şi ATP-azei, mai ales la lotul

CM. Modificările histologice sînt reduse, nu au caracter patologic, fiind reversibile.

7. Aspectele histologice descrise la glandele suprarenale pot fi datorate atît acţiunii stresante induse de aceste substanţe, cît şi acţiunii toxice directe. În ceea ce priveşte rinichii, se consideră că modificările histologice apărute sînt reversibile, ţinînd cont că epiteliul bazal şi-a păstrat integritatea structurală.

8. Scăderea activităţii transaminazelor serice nu are o semnificaţie patologică. Aceste scăderi ar putea fi atribuite fie unei sinteze mai scăzute a enzimelor în urma tratamentului cu GEC şi CM, fie unei eliberări diminuate prin membrana celulară care şi-a modificat temporar permeabilitatea.


**Bibliografie**

1. BUCUR, N., RUSU, M. A. şi SANDU, V., Stud. Cercet. Biol. S. anim. 34, nr. 1, 1982, p. 46.
2. DEICHMANN, W. B. şi GERARDE, H. W., „Toxicology of drugs and chemicals", Acad. Press, New York, 1969.
3. DUMITRU, I. şi IORDĂNESCU, D., „Introducere în enzimologie" Ed. Medicală, Bucureşti, 1981.
4. MUREŞAN, E., GABOREANU, M., BOGDAN, A. şi BABA, A. „Tehnici de histologie normală şi patologică", Ed. Ceres, Bucureşti, 1974.
5. MUREŞAN, E., GABOREANU, M., BOGDAN, A. şi BABA, A., „Tehnici de histochimie normală şi patologică", Ed. Ceres, Bucureşti 1976.
6. REITMAN, E., FRANKEL în Fauvert R., „Technique moderne de laboratoire", Ed. III Masson, 1962, p. 171.
7. SANDU, V. şi RUSU, M. A., Stud. Cercet. Biol. S. Anim. T., 38, nr. 1, 1987, p. 29.
8. SCHMIDT, W., Chemic. mutagen, 4, 1976, p. 31.
9. TERENYI, S., IOSEPOVITS, G. şi HATOLOSY, G., „Növenyvedelmi Kemia", Ed. Akad. Budapesta, 1967.
10. ULANOVA, I. P., „Toxicometry and prophylactic toxicology". WHO, Geneve, 1975.
11. WEBER, E., „Grundrise der biologische statistik", Fischer Verlag Jena 1961.



**Intrat în redacţie: 6.XII.1988**


# cronică

## Zilele tehnicii spaniole

### Bucureşti, 1990

În zilele de 26–28 iunie 1990 s-au desfăşurat la Bucureşti, „Zilele tehnicii spaniole", manifestare organizată de Institutul Spaniol de Comerţ Exterior, Biroul Comercial al Spaniei în colaborare cu Camera de Comerţ şi Industrie a României – Întreprinderea de Tîrguri, Expoziţii şi Publicitate pentru Comerţul Exterior–Publicom.

Inaugurarea oficială a acestei manifestări a avut loc în ziua de 25 iunie 1990 în prezenţa ambasadorului Spaniei la Bucureşti, domnul Antonio Nunez Garcia Sanco, a altor membri ai ambasadei şi a unui numeros număr de specialişti şi ziarişti români şi spanioli.

Timp de trei zile, 27 de întreprinderi din sectoarele de bază ale industriei chimice şi petrochimice, celuloză şi hîrtie, agroalimentar, textil, material sanitar şi echipament spitalicesc au prezentat tehnologii moderne ale producţiei, care interesează industria românească.

La secţiunea de petrochimie s au expus următoarele referate

INITEC (Empresa Naciona' de Ingenieria y Tecnologia, S.a.) – „Revamping în fabricile de amoniac". În referat s au arătat aspectele legate de fabricile de amoniac spaniole în cadrul planului de restructurare a industriei de îngrăşăminte, caracteristicile proceselor de revamping şi problematica diferitelor aspecte ale design-ului şi construcţiei.

CAE (Control y Aplicaciones S.A.) – „Aplicarea sistemelor de control distribuit în procesele industriei chimice şi petrochimice", în care s-a precizat că sistemele de control distribuit (DCS) sînt formate dintr-o mare cantitate de microprocesoare situate într-o structură de bază ierarhică şi care acţionează conform unei arhitecturi de multiprocesor. Sînt incluse unul sau mai multe ordinatoare care controlează, prin intermediul unui soft-ware specific, variabilele de proces înlocuind mîna de lucru sau intervenind atunci cînd controlul uman nu poate face faţă.

GENERAL QUIMICA S.A. – „Ultimele tendinţe în domeniul coloranţilor azoici. Protecţia mediului ambiant". În cadrul conferinţei s-a punc at situaţia actuală în domeniul proceselor intermediare, producţia de coloranţi azoici, tendinţe în tehnologia obţinerii acestora, comercializarea coloranţilor şi protecţia mediului înconjurător.

FESA FERTILIZANTES ESPANOLES S.A. – „Fertilizanţi anorganici şi protecţia mediului înconjurător. Bazele unei strategii impresariale.". S-au trecut în revistă principalele probleme ale protecţiei mediului înconjurător impuse de fabricarea şi utilizarea fertilizanţilor anorganici, soluţii tehnologice aplicabile industrial, în prezent şi în viitor, analiza tehnico-economică a costurilor şi raţionalizarea investiţiilor.

IDAE – „Folosirea eficientă a energiei în sectorul petrochimic". În referat s-au analizat iniţiativele pentru utilizarea corectă şi eficientă a energiei în sectorul petrochimic ca, de exemplu, cogenerarea energiei, îmbunătăţirea eficienţei diferitelor instalaţii etc.

În cadrul sectorului material sanitar firma FABER SANITAS a prezentat un referat legat de fabricarea seringilor şi acelor hipodermice pentru o singură întrebuinţare. S-a arătat, printre altele, tratamentul aplicat materialelor plastice pentru obţinerea recipienţilor, flacoanelor şi seringilor medico-sanitare de scurtă întrebuinţare.

Conferinţele au fost urmărite de un mare număr de specialişti din chimie şi petrochimie. Discuţiile care au avut loc cu ocazia conferinţelor şi separat pe domenii de specialitate a dus la cunoaşterea reciprocă a preocupărilor specialiştilor din industria chimică şi petrochimică din cele două ţări cît şi la viitoare cooperări.

**C. A. COCIAŞU**

MAGDA SITEAVU
LIANA ANICĂI
EDUARD GRÜNWALD

# Comportarea la coroziune a acoperirilor de zinc și aliaje de zinc cu și fără tratamente suplimentare de suprafață

C.Z.: 620.193:669.58

*În lucrare se face o evaluare calitativă a rezistenței la coroziune a zincului, comparativ cu aliajele sale, și anume: Zn—Co, Zn—Ni și Sn—Zn. De asemenea, s-a studiat influența pe care polimerul Crilorom L 2000 o are asupra rezistenței la coroziune a acoperirii de Zn/OL și Zn—Co/OL.*

*The paper deals with the qualitative estimation of the corrosion resistance of the zinc as compared to its alloys, namely: Zn—Co, Zn—Ni and Sn—Zn. The influence of the Crilorom L 2000 polymer on the corrosion resistance of the Zn/OL and Zn—Co/OL coatings has also been studied.*

*В работе даётся качественная оценка устойчивости к коррозии цинка, по сравнению с его сплавами, а именно: Zn—Co, Zn—Ni и Sn—Zn. Изучалось также влияние полимера-Крилором L 2000 на противокоррозионную устойчивость покрытий из Zn/OL и Zn—Co/OL.*

Problema înlocuirii cadmiului preocupă cercetători din întreaga lume, fiind generată de cauze de natură economică, toxicologică sau ecologică.

Pentru soluționarea acestei probleme studiile au fost axate pe două direcții:

— selecționarea unor depuneri de aliaje ale zincului [1—6];

— mărirea rezistenței la coroziune a zincului prin tratamente suplimentare de suprafață.

Depunerile obținute prin aliere (cu anumite compoziții) sînt superioare celor de zinc clasic, atît din punctul de vedere al rezistenței anticorosive, cît și al îmbunătățirii proprietăților mecanice (de exemplu: mărirea durității și, implicit, a rezistenței la frecare, a ductilității sau a sudabilității).

În ceea ce privește aliajele de Zn—Ni, majoritatea cercetărilor s-au axat pe obținerea unor depozite cu un conținut de nichel cuprins în domeniul 8—15%, arătînd că pentru această proporție se obține un efect maxim din punct de vedere anticorosiv, similar cu cel al cadmiului. Rezistența la coroziune în mediu de ceață salină este, pentru această depunere, de aproximativ 1000 h [2].

Avîndu-se în vedere că aliajul își păstrează proprietățile într-un domeniu restrîns al conținutului de nichel, rezultă că principala dificultate o reprezintă menținerea unor condiții de lucru (densitate de curent, *p*H, temperatură) conținut de nichel în electrolit) prin care să se poată obține o depunere cu o compoziție uniformă constantă.

Din anul 1981, Inco subliniază necesitatea folosirii unei astfel de depuneri pentru înlocuirea cadmiului la piese cu dimensiuni mici care se obțin în tamburi [2].

Aliajul de Zn—Co obținut prin adăugarea sărurilor de cobalt în electrolitul de zincare obișnuit are o rezistență la coroziune de trei ori mai mare decît a depunerii de zinc, care poate fi evaluată la 300 h pînă la apariția coroziunii metalului de acoperire și la 1200 h pînă la observarea coroziunii metalului de bază [1].

Datele din literatură prezintă avantajele utilizării Co ca element de aliere față de nichel, și anume:

— procentul de cobalt în depozit este de numai 0,5—1 față de 8—15% Ni, cu o rezistență anticorosivă echivalentă;

— procentul de Co în depozit se modifică nesemnificativ la schimbarea parametrilor de lucru, față de Ni, care este puternic influențat;

— aliajul de Zn—Co este mai dur și mai ductil față de Zn—Ni [1].

Depunerile electrolitice de Sn—Zn (uzual 80% Sn, restul Zn) au fost studiate inițial ca un înlocuitor probabil al acoperirilor de cadmiu, ca în prezent cercetările să arate că aliajul are avantaje proprii, ca, de exemplu: capacitate de lipire superioară și aderență mai bună la vopsire decît a acoperirilor de cadmiu, ceea ce îi conferă un domeniu larg de utilizare în industria automobilelor [7].

A doua cale de mărire a rezistenței la coroziune a zincului constă în aplicarea unor tratamente suplimentare de suprafață.

Ing. MAGDA SITEAVU, ing. LIANA ANICĂI, Institutul de Cercetări Științifice și Inginerie Tehnologică pentru Electrotehnică — București.
Dr. ing. ERNEST GRÜNWALD, Întreprinderea de Elemente de Automatizare Industrială — Cluj-Napoca.

În anul 1973, în Statele Unite a fost omologat procedeul Empigard [8]. Acesta se bazează pe aplicarea unui polimer organic, solubil în apă, pe acoperiri de zinc electrolitic pasivate. Uscarea polimerului se face de preferință la cald, 60—80°C, timp de 5—8 min sau în aer liber, timp de 24 h.

Cercetările efectuate au avut drept scop:

*a)* studiul comparativ al rezistenței la coroziune a aliajelor de zinc (Zn—Co, Zn—Ni, Zn—Sn) față de Zn și Cd;

*b)* studiul acoperirii de Zn protejată ulterior prin aplicarea polimerului Crilorom I-2000.

## I. Lucrări efectuate

### 1. *Aliaje de zinc*

Au fost supuse încercării epruvete din oțel având dimensiunile de 70×140×1 mm, protejate galvanic, la grosimile de strat de 7, 15 și 25 μm, fiind expuse cîte trei bucăți pentru fiecare grosime a acoperirii.

Sistemele de protecție galvanică studiate au fost următoarele:

— aliaj de Zn—Co/OL — depus din băi acide pe bază de sulfat cu un conținut de cobalt de 0,1—0,2% [9];

— Zn/Zn—Ni/OL — aliajul având un procent de 10% Ni;

— Zn/Zn—Sn/OL — cu un conținut de 85% Sn.

Comparativ, au fost executate epruvete acoperite galvanic prin zincare și cadmiere, la grosimile de strat menționate.

Studiul rezistenței la coroziune a fost făcut prin încercări accelerate de laborator conform STAS 8393/6-82, timp de 336 h, cu aspectări intermediare la 24, 48, 96, 144, 240 h [10].

Aspectarea epruvetelor s-a făcut pe o singură față, probele fiind expuse pe stative înclinate la 45°C.

S-a urmărit vizual modificarea aspectului acoperirii, punîndu-se în evidență procentul de suprafață degradată (coroziunea metalului de acoperire și/sau coroziunea metalului de bază), apariția bășicării, exfolierii etc.

În momentul apariției coroziunii metalului de bază, epruvetele au fost eliminate din încercare. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelele 1—3.

### 2. *Zinc pasivat protejat cu Crilorom L-2000*

Scopul studierii acestui polimer aplicat pe depunerile de zinc pasivate colorat, din punctul de vedere al rezistenței la coroziune, a fost înlocuirea acoperirii de zinc cu pasivare oliv (pasivare pe care nu toate întreprinderile o pot realiza), soluție recomandată de laboratorul ICPE pentru protejarea oțelului pentru zona climatică T, categoria a 3-a de exploatare.

Criloromul este un polimer hidrosolubil format dintr-un amestec de săruri acrilice cu un sensibilizator. Polimerii acrilici au la bază monomeri derivați din acizi acrilici, cu proprietăți avantajoase, cum sînt: claritate și transparență (aproximativ 92% transmisie de lumină), rezistență bună la îmbătrînire și agenți atmosferici, proprietăți electrice și mecanice bune, rezistență la alcalii, săruri, acizi etc. [11].

Experimentările au fost făcute pe epruvete din oțel cu dimensiunile de 70×140×1 mm, protejate prin zincare la 15 μm și pasivare.

Schema operațiilor este următoarea:

zincare → pasivare → imersare → uscare

15 μm colorată Crilorom 60—70°C

Polimerul a fost aplicat în următoarele concentrații: 5, 10 și 20%.

Modul de lucru este identic cu cel prezentat la punctul 1, rezultatele fiind date în tabelul 5.

**Tabelul 1**

GROSIME DE STRAT 7 μm

| Tip de acoperire | Aspectare după: | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 24 h | 48 h | 96 h | 144 h | 240 h | 336 h |
| Zn—Co/OL | decolorarea peliculei pasive puncte cenușii | decolorarea peliculei pasive puncte cenușii 1% | decolorarea peliculei pasive 50% puncte cenușii 2% | puncte cenușii 5—7% | *CA* 100% *CB* puncte | Scos din încercări |
| Zn/Zn—Ni/OL | puncte cenușii | puncte cenușii | puncte cenușii 1% | puncte cenușii 1% | puncte cenușii 2—3% | *CA* 5—7% |
| Zn/Sn—Zn/OL | puncte cenușii | puncte cenușii 3—5% | *CA* 50—60% | *CA* 75—80% | *CA* 85—90% | *CA* 90% *CB* puncte |
| Zn/OL | puncte cenușii | puncte cenușii 2—3% | *CA* 7—10% | *CA* 15—20% | *CA* 80—85% *CB* puncte | *CA* 90% *CB* 10% |
| Cd/OL | decolorarea peliculei pasive | decolorarea peliculei pasive | decolorarea peliculei pasive | decolorarea peliculei pasive | 2—3 puncte cenușii | puncte cenușii 0,3% |

*CA* — coroziunea metalului de acoperire
*CB* — coroziunea metalului de bază

## II. Rezultate şi discuţii

1. *Aliaje de zinc*

Din analizarea datelor obţinute, prezentate în tabelele 1—3, care conţin rezultatele aspectărilor făcute asupra diferitelor tipuri de protecţii (la grosimile de strat de 7, 15 şi 25 μm), după încercarea la ceaţă rezultă următoarele:

*a.* Aliajul de Zn—Co—, la aceeaşi grosime de strat are o rezistenţă la coroziune comparativă cu cea a zincului clasic. Această comportare se datoreşte, conform datelor din literatură studiate, conţinutului mic de cobalt (de numai 0,1—0,2%), care nu este suficient unei creşteri nete a rezistenţei la coroziune [1].

De asemenea, datorită fie unei repartiţii neuniforme a elementului de aliere pe suprafaţa acoperirii (de altfel, acest lucru este constatat şi practic, produşii de coroziune apăruţi fiind neuniform dispuşi pe suprafaţa epruvetei), fie unei pasivări necorespunzătoare, se observă că mărirea grosimii de strat nu duce la o îmbunătăţire sesizabilă a proprietăţilor anticorosive ale depunerii.

Pentru ilustrarea acestei concluzii sînt prezentate date comparative în tabelul 4.

Datele prezentate în tabelul 4 sînt extrase din tabelele 1—3 şi reprezintă o medie a modificărilor apărute pe cele trei epruvete încercate.

**Tabelul 2**

GROSIME DE STRAT 15 μm

| Tip de acoperire | Aspectare după: | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 24 h | 48 h | 96 h | 144 h | 240 h | 336 h |
| Zn—Co/OL | decolorarea peliculei pasive puncte cenuşii | decolorarea peliculei pasive 7% puncte cenuşii | decolorarea peliculei pasive 7—10% *CA* 1—2% | decolorarea peliculei pasive 7—10% *CA* 1—2% | *CA* 10% | *CA* 30—35% |
| Zn/Zn—Ni/OL | — | puncte cenuşii | puncte cenuşii | *CA* 1—2% | *CA* 3—5% | *CA* 10—15% |
| Zn/Sn—Zn/OL | puncte cenuşii | *CA* 1—2% | *CA* 2—3% | *CA* 25% | *CA* 35% | *CA* 50—60% băşicarea întregii suprafeţe |
| Zn/OL | puncte cenuşii | *CA* 1—2% | *CA* 5% | *CA* 15—20% | *CA* 50—60% | *CA* 70—75% |
| Cd/OL | decolorarea peliculei pasive | decolorarea peliculei pasive | decolorarea peliculei pasive | decolorarea peliculei pasive | puncte cenuşii | puncte cenuşii 1—2% |

*CA* — coroziunea metalului de acoperire

**Tabelul 3**

GROSIME DE STRAT 25 μm

| Tip de acoperire | Aspectare după: | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 24 h | 48 h | 96 h | 144 h | 240 h | 336 h |
| Zn—Co/OL | — | decolorarea peliculei pasive 50% | decolorarea peliculei pasive 50% puncte cenuşii | *CA* 5—7% | *CA* 65—70% | *CA* 90% |
| Zn/Zn—Ni/OL | decolorarea peliculei pasive | decolorarea peliculei pasive | decolorarea peliculei pasive | puncte cenuşii 0,5% | puncte cenuşii 1—2% | *CA* 2—3% |
| Zn/Sn—Zn/OL | puncte cenuşii | puncte cenuşii 0,5—1% | puncte cenuşii 5% | puncte cenuşii 5% | *CA* 3% băşicare 10% | *CA* 5—7% băşicare 30% |
| Zn/OL | puncte cenuşii | puncte cenuşii | puncte cenuşii 1% | *CA* 2—3% | *CA* 10—15% | *CA* 60—65% |
| Cd/OL | puncte cenuşii 0,5% | puncte cenuşii 0,5—1% | puncte cenuşii 1% | puncte cenuşii 1% | puncte cenuşii 2% | puncte cenuşii 2—3% |

*CA* — coroziunea metalului de acoperire

Tabelul 4

| Grosime de strat, μm | Aspectare după: | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 24 h | 48 h | 96 h | 144 h | 240 h | 336 h |
| 7 | decolorarea peliculei pasive puncte cenuşii | decolorarea peliculei pasive puncte cenuşii 1% | decolorarea peliculei pasive puncte cenuşii 2% | puncte cenuşii 5—7% | CA 100% CB puncte | scos din încercări |
| 15 | decolorarea peliculei pasive puncte cenuşii | decolorarea peliculei pasive puncte cenuşii | CA 1—2% | CA 1—2% | CA 10% | CA 30—35% |
| 25 | — | decolorare pel. pasive puncte cenuşii | puncte cenuşii | CA 5—7% | CA 65—70% | CA 90% |

Tabelul 5

| Varianta | Aspectare după: | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 48 h | 96 h | 168 h | 240 h | 336 h | 408 h | 480 h | 528 h | 576 h | 648 h | 696 h | 744 h |
| Zn/OL + Crilorom 5% | puncte 0,5% | puncte 0,5—0,7% | puncte 2% | puncte 5% | *CA* 40—45% | *CA* 60% | *CA* 85% | *CA* 95% | *CA* 100% | *CA* 100% | *CB* 1—2% | *CB* 5% |
| Zn/OL + Crilorom 10% | puncte 0,5—0,7% | puncte 0,7—1% | puncte 3—4% | puncte 7% | *CA* 60—70% | *CA* 70—80% | *CA* 85% | *CA* 95—100% | *CA* 100% | *CA* 100% | *CB* 0,5% | *CB* 1—2% |
| Zn/OL + Crilorom 20% | puncte 2—3% | puncte 3% | puncte 4% | puncte 7% | *CA* 55—60% | *CA* 65—70% | *CA* 75% | *CA* 85% | *CA* 90% | *CA* 95% | *CA* 100% | *CB* 0,5% |
| Zn/OL | puncte 1—2% | puncte 5% | *CA* 15—20% | *CA* 50—60% | *CA* 70—75% | *CA* 85% *CB* puncte | — | — | — | — | — | — |

*CA* — coroziunea metalului de acoperire
*CB* — coroziunea metalului de bază

*b.* Aliajul de Zn—Ni are o comportare anticorosivă superioară zincului, fiind apropiată de cea a protecţiei prin cadmiere, la aceeaşi grosime de strat.

După 336 h, procentul de suprafaţă corodată variază între CA 7—10% la 7 μm şi CA 2—3% la 25 μm, faţă de CA 90% + CB 10% la 7 μm şi CA 60—65% la 25 μm, în cazul depunerii de zinc.

*c.* Aliajul de Sn—Zn prezintă o rezistenţă la coroziune relativ apropiată de cea a zincului, la aceeaşi grosime de strat.

În cazul acestei depuneri, se remarcă apariţia băşicării (astfel, la epruvetele cu grosimea de strat de 25 μm, după 240 h de ceaţă salină, suprafaţa afectată este de 10%), fenomen ce se accentuează cu mărirea grosimii acoperirii. Această modificare s-ar putea datora fie unei pregătiri de suprafaţă necorespunzătoare, fie unui control insuficient al parametrilor băii de depunere, ceea ce ar duce la înglobări de hidrogen, care provoacă neaderenţă şi, apoi, exfolierea depunerii. Dacă se ia în consideraţie şi faptul că, în realitate, depunerea este un sistem Zn/Sn—Zn/OL, atunci se poate presupune că acest fenomen apare de fapt la limita dintre cele două straturi.

*d.* Aliajul de Zn—Ni are o comportare anticorosivă superioară aliajelor de Zn—Co sau Sn—Zn. Pentru ilustrarea acestei concluzii a fost trasat un grafic care dă procentul de suprafaţă corodată în funcţie de durata încercării, la o grosime de strat de 15 μm a sistemelor de protecţie galvanică testate (fig. 1).

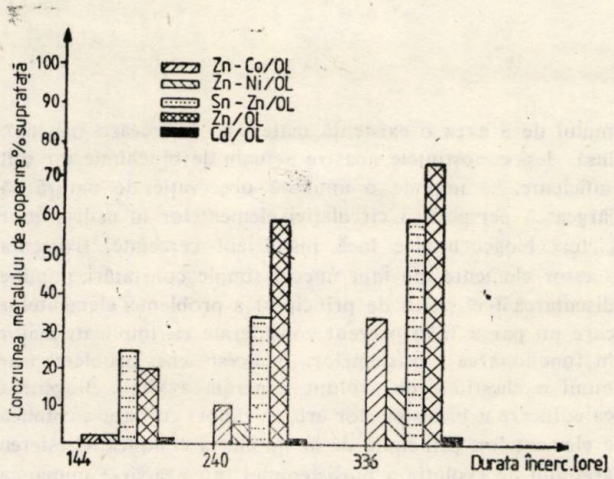



Fig. 1. Procentul de suprafaţă corodată în funcţie de durata încercării pentru protecţiile Zn/OL, Cd/OL, Zn-Co/OL, Zn-Ni/OL şi Sn-Zn/OL.

2. *Zinc pasivat protejat cu Crilorom L-2000*

Polimerul a fost aplicat pe epruvete zincate, în variantele menţionate la punctul 2, rezultatele fiind sintetizate în tabelul 5. Din analizarea acestuia se pot constata următoarele:

— aplicarea polimerului măreşte rezistenţa la coroziune a zincului — astfel durata de timp după care apare coroziunea metalului de bază creşte de la 408 h, pentru zinc, la 696 h pentru epruvete cu tratamente suplimentare de suprafaţă.

Explicaţia ar putea fi formarea unor compuşi organometalici ai zincului la suprafaţa de contact cu polimerul.

Avîndu-se în vedere faptul că mărirea concentraţiei compusului organic nu duce la o îmbunătăţire sesizabilă a proprietăţilor anticorosive, se poate presupune că numai primul lanţ macromolecular este capabil să formeze compuşi cu metalul, numărul acestor legături rămînînd astfel constant.

## III. Concluzii

În urma cercetărilor efectuate în cadrul acestei lucrări, se constată următoarele:

1) depunerea de aliaj Zn—Ni (cu un conţinut de 10% Ni) are o rezistenţă anticorosivă superioară zincului, fiind mai apropiată de cea a cadmiului;

2) aliajele de Zn—Co (conţinut în cobalt de 0,1—0,2%) şi Sn—Zn (Sn 85%) au o comportare anticorosivă comparativă cu cea a zincului clasic;

3) zincul pasivat colorat şi imersat în Crilorom 5% poate constitui soluţia pentru înlocuirea zincului pasivat oliv, recomandat de laboratorul ICPE pentru zona climatică *T*, categoria a 3-a de exploatare;

4) concluziile definitivate asupra sistemelor de protecţie studiate se vor putea trage după finalizarea cercetărilor în climat natural şi pe aparate echipate cu repere acoperite cu protecţiile menţionate.

**Bibliografie**

1. SIEGERT, W., Metalloberflache, **41**, nr. 6, 1987, p. 259.
2. JOI MAX, Galvano-Organo, Traitement de surface (Franţa), mai 1986 566, p. 352.
3. JOI MAX, Galvano-Organo, Traitement de surface (Franţa), mar. 1987/574, p. 163.
4. MURPHY, M., Metal Finishing (Anglia), dec. 1985, p. 55.
5. SADANA, Y. N. şi ZHANG, Z. H., Metal Finishing (Anglia), oct. 1986, p. 45.
6. SADANA, Y. N., Metal Finishing (Anglia), dec. 1985, p. 55.
7. MARINESCU, A., BAY, E. şi ANDONIANŢ, G., „Tehnologii electrochimice şi chimice de protecţie a materialelor metalice", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984.
8. * * * Le procedee „Empigard" du nouveau pour l'amelioration de la resistence a la corrosion des depots de zinc, Galvano-Organo, Traitement de surface, ian. 1980.
9. * * * Brevet RO nr. 72251, 1979.
10. * * * STAS 8393/6-82 — Încercări climatice şi mecanice — Încercarea la ceaţă salină (metoda Ka).
11. HORUN, S., „Memorator de materiale plastice şi auxiliari", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1988.

Intrat în redacţie: 20.XI.1989

# brevet

## PROCEDEU DE SEPARARE A PULBERII DE PLATINĂ RODIU DIN SITE CATALIZATOARE UZATE

**Brevet RO nr. 94 014**

Invenţia se referă la un procedeu de separare a pulberii de platină rodiu din site catalizatoare uzate.

Procedeul constă în dizolvarea sitei uzate, conversia la cloruri, separarea metalelor comune, reducerea platinei rodiului, filtrarea precipitatului, spălarea, uscarea şi cîntărirea, obţinîndu-se pulberea metalică de platină rodiu, de culoare cenuşie de înaltă puritate.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— permite prelucrarea unei şarje de 10 kg sită catalizatoare uzată în vederea obţinerii amestecului metalic de platină rodiu de puritate 9999,6—999,9%;

— elimină calcinarea precipitatului de platină rodiu la 750°C, în atmosferă de argon, fiind suficientă o uscare;

— utilizarea soluţiei de amoniac la reducerea pulberii metalice de platină rodiu, stabilă din punct de vedere chimic, în locul negrului de platină rodiu, instabil.

Cerere de brevet nr.: 121 571
Data înregistrării: 30.12.85
Data publicării: 30.05.88
Int.Cl.[4]: C 22 B 11/04
C 01 G 55/00
Solicitant: Institutul de Chimie Cluj-Napoca
Titular: Întreprinderea de Aparate de Măsură şi Control Otopeni, Bucureşti

# BIOTEHNOLOGIE

## II. Biogeneza

Considerarea biogenezei sub aspectul său dinamic, adică sub cea mai caracteristică formă pentru biosisteme, deci sub forma evoluției, creează necesitatea abordării atît a unor aspecte mai generale de structură a biosistemelor, cît și a unor aspecte ceva mai particulare a formării și funcționării acestora. Cu alte cuvinte ar urma să se considere anumite aspecte ale biogenezei ca reflectare a unor principii generale de structurare a biosistemelor. În mod foarte general, și derivînd chiar din faptul de a fi sisteme diferite de restul sistemelor din mediul ambiant, biosistemele se găsesc în situația de a-și stabili anumite relații cu mediul ambiant. Un element absolut inevitabil al acestui mediu îl constituie continua mișcare a materiei.

Această mișcare îmbracă forme foarte variabile, foarte ușor de constatat, cu cauze vizibile dar într-un sens care nu este întotdeauna foarte clar pentru noi (în sensul că există încă numeroase legi ale circulației materiei înanimate pe care încă nu le cunoaștem). Așa cum este și firesc, această stare de continuă mișcare a materiei înanimate (minerală sau organică) antrenează și biosistemele care nu pot fi excluse de la acest imens travaliu natural. În privința lor, însă, apare elementul foarte important al specificității. Se poate observa că în privința circulației materiei (și nu numai a ei, de asemenea, a energiei și informației), biosistemele dobîndesc o importanță uriașă, biosfera (deși atît de fragilă) fiind capabilă de o participare deosebit de activă la circulația materiei. În acest sens, dacă se vor aminti numai ciclul carbonului, azotului, fosforului, sulfului etc., în natură, procesul va fi deplin ilustrat [1]. Nu mai este pentru nimeni un secret că termenul de cicluri geochimice al elementelor a fost amendat cu un corectiv energic (de fapt o montare, cum sînt multe în procesul progresului cunoașterii umane). În momentul de față se vorbește, de asemenea, în spiritul celor prezentate mai sus, despre cicluri biogeochimice. Aceasta este expresia foarte generală a existenței biogenezei (mai exact a intervenției în circulația materiei a biogenezei). Schimburile de materie ale biosistemelor cu mediul au loc în două direcții, odată cu respectarea sensului general de mișcare a materiei, deci conform tendințelor globale ale geosferei, și altă dată într-un fel care ține strict de specificitatea biosistemului, adică sub forma schimbului imediat, de vecinătate. Această ultimă formă poartă denumirea specifică de metabolism. În ambele situații, biogeneza a impus anumite direcții privilegiate de circulație a materiei. Considerarea circulației materiei din punctul general de vedere al identității chimice a componentelor revelează un prim element legat de structura sistemelor vii.

Conform unei logici deosebit de simple un biosistem se va angaja în circulație, în primul rînd a acelor elemente chimice din care, într-o formă sau alta este constituit, antrenarea altora părînd mai puțin probabilă, dacă nu chiar exclusă. S-ar putea deci admite un travaliu biogen limitat la structura biosistemelor. Acest lucru este în foarte mare măsură adevărat, deoarece în structura biosistemelor intră, drept componente majore, elemente ale primelor 3 perioade ale sistemului, se observă existența pentru aceste elemente a unor cicluri biogeochimice relativ bine definite și studiate. Această circulație este perfect accesibilă înțelegerii noastre în termenii percepției necesității biosistemului de a avea o existență materială. În această privință, însă, deși cunoștințele noastre actuale de biochimie nu sînt suficiente, se impune o anumită observație de natură să lărgească perspectiva circulației elementelor în cadrul unor cicluri biogeochimice încă insuficient cercetate. Existența acestor elemente, de fapt uneori simple constatări, impune discutarea (cel puțin de principiu) a problemei elementelor care nu par a fi în prezent considerate ca implicate major în funcționarea biosistemelor. În acest sens, problema s-ar numi o chestiune de evoluție generală a vieții. Biogeneza ca edificare a biosistemelor are, în raport cu natura chimică a elementelor, principiul de la simplu la complex. Creșterea gradului de evoluție a biosistemului (nu neapărat numai ca poziție taxonomică, ci în egală măsură, cel puțin, ca vechime, căci și aceasta este tot o măsură a evoluției) atrage după sine și creșterea capacității sale informaționale prin care apar noi capacități de utilizare a unor elemente cu structuri mai complicate (adică mai grele). Acesta pare să fie sensul observației, cel puțin în aparență curioase, că anumite organe au capacitatea surprinzătoare de a concentra elemente destul de grele (de exemplu Pb). Se zice curioasă, deoarece pentru unele elemente grele (I, Mo) s-au găsit uneori căile metabolice care justifică prezența lor. Pentru molibden se cunosc proteinele cu Fe—Mo care au o mare importanță în procesele de oxidoreducere. Ceva mai mult proprietățile chimice analitice fac corp comun cu exploatarea lor biochimică de către sistem. Caracterul complicat al structurii acestor proteine pledează el însuși suficient pentru concluzia că, numai ajuns la un anumit potențial informațional, un biosistem poate folosi un element (nu-l poate manevra fără un potențial cognitiv suficient de mare, în caz contrar apare riscul grav al scăpării procesului de sub control). Deși încă nu încheiată, problema rolului Mo este totuși pe calea rezolvării sale și din această perspectivă, poate, într-un anumit viitor se va putea vorbi și despre circulația biogenă a Mo, în termeni ceva mai precișî decît azi. Exemplul celuilalt element mai greu, iodul, este o ilustrare și mai bună încă a principiului enunțat mai sus. La un nivel taxonomic relativ inferior, iodul apare ca un bizar component al unor proteine. Este vorba de unele alge și unii corali [2]. Apariția sa nu are un caracter foarte specific, cunoașterea proprietăților sale chimice de către biosistem nu este foarte detaliată, el putînd fi în numeroase cazuri substituit (confundat) cu bromul. Situația devine cu totul alta în cazul unor taxoni superiori, mamiferele, aici iodul devine inconfundabil și proprietățile sale beneficiază de o exploatare foarte intensivă (ca hormon tiroidian). Întîmplător, datorită marii importanțe a proceselor hormonale, în cazul iodului dispunem de unele elemente structurale ale unui ciclu biogeochimic al iodului. Din apa mărilor, prin alge și prin bariere coraliere iodul este pompat spre țărmurile continentale ale unor soluri lipsite de iod. Desigur, fenomenul mai are încă multe aspecte de elucidat. Important rămîne faptul de a fi putut descifra un sens. Dacă există cazuri în care este vizibilă rațiunea existenței unor cicluri biogeochimice, care îndreptățesc ideea legăturilor cauzale ale biogenezei și circulației elementelor chimice, există însă și cazuri în care se constată cu surprindere o anumită circulație (pentru moment numai într-un anumit sens) a unor elemente. Important rămîne faptul că aceste constatări pun problema înțelegerii de către noi a drumului biogenezei. Este vorba de situația absolut

surprinzătoare a concentrării unor metale platinice în polen. Elemente atît de grele (în sensul de masă atomică) ridică problema capacității biosistemelor (care le acumulează) de a le utiliza. Este, în mod evident, o capacitate mare și un rezultat cert al evoluției. Asistăm la o ridicare a biogenezei la o putere informațională superioară. Dar, există un hiatus: ignoranța noastră asupra acelor procese biochimice care fac posibilă această serie de procese metabolice căreia îi este consecutivă această concentrare de metale platinice. Conchizînd asupra circulației elementelor, prin intermediul biosistemelor, se poate afirma că procesele biogenetice au o importanță foarte mare, dar în privința elucidării raporturilor, există încă suficiente mecanisme insuficient cunoscute. Acest fapt nu trebuie interpretat foarte pesimist atîta vreme cît anumite principii generale există și respectarea lor este observată și în multe situații, dovedită. Un element care se înscrie pe această linie ar putea fi acela al cunoașterii prin necunoscut adică al folosirii cunoștințelor care se pot obține din situații mai greu accesibile. Este vorba de biogeneza condițiilor speciale, domeniu capabil să aducă precizări deosebit de mari și mai ales dintre cele mai interesante. Enumerarea cîtorva dintre ele va fi de natură să ilustreze întrucîtva cele de mai sus. Totuși trebuie reținut că biogeneza condițiilor extreme impune precauții de interpretare deosebite. Unul dintre aceste exemple se referă la ideea că viața a apărut în condiții speciale (incontestabil), parcă anume întrunite spre a conduce la apariția sa (posibil) și că în prezent ea ar dispare dacă unele dintre aceste condiții cum ar fi ozonosfera, ar dispare (poate, dar . . .). Este in discutabil că protecția mediului nu trebuie să înceteze nici o clipă ci, din contră, să se amplifice mereu. Totuși, nu este mai puțin adevărat că studierea condițiilor celor mai aspre vieți ne va arăta o nouă față a vieții. Și noi avem datoria, în propriul nostru interes, de a cunoaște și acest aspect. Prezența mantalei de ozon, care înfășoară pămîntul, este conform convingerii noastre întemeiate un mare noroc, ea constituind un adevărat scut al vieții. Ruperea acestei mantale ar lăsa drum liber radiațiilor cosmice și, în primul rînd, celor ultraviolete a căror influențe nocive asupra viețuitoarelor sînt bine cunoscute. Ce ar deveni biosfera aflată la discreția iradierii continue cu raze ultraviolete? Nu știm, dar avem convingerea că ar fi vorba de o adevărată catastrofă. Cei foarte pesimiști nu se rețin să manifeste convingerea dispariției vieții pe pămînt. Există și radiații mai agresive decît cele ultraviolete? Da, există. Acestea sînt rezultatul, printre altele, al proceselor naturale de dezintegrare radioactivă. Iată deci un motiv de a presupune în spiritul celor arătate că, în aceste condiții, viața este exclusă. Dar acest lucru mai trebuie și verificat în realitate. Cu alte cuvinte, acolo unde se găsesc minereuri naturale de elemente radioactive este sau nu posibil să găsim vreo formă de viață? Pentru a afla răspuns la o asemenea întrebare nici nu trebuie să privim prea departe. O scurtă privire peste hotare nu mai departe de Iugoslavia, în Macedonia frățească, unde se găsesc minereuri radioactive ne poate arăta că întrebarea admite un răspuns pozitiv. În aceste minereuri, caracterizate de un nivel de radiație foarte ridicat, trăiesc anumite populații de microorganisme (bacterii) pentru care se pune foarte acut problema rezistenței la iradiere. Ce fel de acizi nucleici au aceste bacterii? Ce fel de enzime de reparație a acizilor nucleici au? Ce fel de înmulțire este posibilă în aceste condiții? Cum se menține mutageneza în limite care să respecte individualitatea speciei? Care este soluția problemei radicalilor liberi? Sînt acești radicali folosiți? Dar poate că deasupra tuturor acestor întrebări este cazul să privim la cea care tronează din punctul de vedere cel mai „ecologic". Are vreun sens „trofic" această situație (căci este greu de admis că un biosistem face o adevărată baie cu o anumită formă de energie, timp de milenii fără a face nici o tentativă de a și-o însuși în scopuri metabolice)? Un asemenea aspect este pentru biotehnologie nu numai teoretic, dar și practic de o importanță fără egal. Trebuie remarcat că asemenea microorganisme constituie un model natural de cea mai mare importanță pentru definirea biogenezei, căci, indiscutabil, ne găsim în fața genezei (formării) unor biosisteme ale căror proprietăți pot dezvălui multe din legile sistemelor vii. Problema felului în care se aplică în această situație principiul biomimetismului, precum și aceea a enzimologiei proceselor radioactive constituie direcții teoretice fundamentale în care biotehnologia este chemată să avanseze.

Studiul biogenezei din aceste perspective poate aduce nu numai precizări valoroase a unor aspecte mai teoretice, dar poate conduce la realizarea unor biotehnologii de o certă valoare practică.

M. ZAMFIR

**Bibliografie**

1. Lehninger, B.L., „Biochemistry", sec. Ed. New York, 1975.
2. Bodea, C., „Tratat de biochimie vegetală", I, Ed. Academiei, 1964.

# noutăţi pe meridiane

## • conjunctură economică

### Consumul şi domeniile de utilizare a pămînturilor rare

Consumul total de pămînturi rare al ţărilor capitaliste este de circa 30 000 t/an (exprimat în oxid). Statele Unite constituie cel mai mare producător şi exportator pe plan mondial, deţinînd aproximativ două treimi din total. Tabelul 1 prezintă consumul din S.U.A. de pămînturi rare în diferite sectoare industriale:

**Tabelul 1**

PROPORŢII ESTIMATE ÎN CONSUMUL DE PĂMÎNTURI RARE ÎN SECTOARELE INDUSTRIALE IMPORTANTE DIN STATELE UNITE, %

| Domeniul | 1976 | 1986 |
|---|---|---|
| Catalizatori | 38 | 43 |
| Metalurgie | 33 | 22 |
| Ceramică şi sticlă | 27 | 31 |
| Alte aplicaţii | 2 | 4 |
| Total | 100 | 100 |

Din Europa de vest, Franţa, R.F.Germania, Anglia şi Austria exportă pămînturi rare. Un număr limitat de minerale sînt destul de bogate în lantanide pentru a fi de interes economic. Monazita (un mineral care conţine fosfaţi de ceriu, toriu şi alte pămînturi rare) şi bastnazita (mineral rar galben-maroniu constînd dintr-un fluorocarbonat al mai multor lantanide ($LnFCO_3$) sînt principalele surse minerale de elemente de pămînturi rare. Xenotima (fosfat de ytriu) este unul dintre cele mai rare minerale. Zăcămintele importante din lume se găsesc în S.U.A., Brazilia, India şi Australia. Zăcăminte mai mici se află în Canada, Africa, Malaezia, Scandinavia şi U.R.S.S.

Mineralele de fosfaţi conţin adesea pămînturi rare lantanide (uraniu şi toriu) din seria actinidelor.

Industria poloneză de îngrăşăminte se bazează pe două grupe de fosfaţi minerali: un minereu de fosfat vulcanic din Peninsula Kola (apatită de Kola) şi minereuri de fosfat sedimentare, de origine marină (fosforite), în special din Africa.

Îmbogăţită prin flotaţie, apatita de Kola conţine lantanide în domeniul 0,8—1% $Ln_2O_3$. Concentraţia de lantanide din apatită este suficient de mare pentru a putea fi considerată ca sursă si are o deosebită importanţă pentru ţări ca Polonia care nu are acces la zăcăminte mai concentrate şi unde valuta constituie o problemă. Se pot obţine din această sursă întreaga grupă a lantanidelor şi ytriu. În procesele cu acid fosforic hemihidrat, separarea pămînturilor rare este deplasată mai mult spre turta de filtru; gipsul hemihidrat conţine circa 0,6% $Ln_2O_3$. Această concentraţie relativ mare de elemente de pămînturi rare a stimulat interesul pentru exploatarea fosfogipsului pentru aceste elemente de valoare ridicată. Ar fi necesar să se recupereze doar 50% sau 300 t $Ln_2O_3$ din conţinutul în lantanide al celor 100 000 t fosfogips produs anual în Polonia de instalaţiile de acid fosforic pentru a satisface cererea poloneză, care se estimează la 200 t pentru 199 (tabelul 2):

**Tabelul 2**

CONSUMUL DE PĂMÎNTURI RARE ÎN POLONIA ÎN ANUL 1990

| Oxidul | kg |
|---|---|
| $Y_3O_3$ | 20 600 |
| $Eu_3O_3$ | 900 |
| $Nd_2O_3$ | 9 500 |
| $CeO_2$ | 25 000 |
| $Gd_2O_3$ | 100 |
| $La_2O_3$ | 10 000 |
| $Pr_6O_{11}$ | 2 000 |
| $Sm_2O_3$ | 30 |
| Amestec de metale | 150 000 |
| TOTAL | ~200 000 |

Pămînturile rare au multe utilizări industriale, în special în trei sectoare: constituenţi ai catalizatorilor de cracare în industria petrolului; fabricarea fierului ductil şi a oţelului de rezistenţă înaltă; fabricarea componentelor de sticlă/ceramică sau pentru lustruirea sticlei. În proporţie mai redusă se utilizează în metalurgia neferoasă, ca adaosuri minore în aliajele de magneziu, aluminiu, cupru şi niobiu pentru industria aerospaţială, turbine cu gaz şi alte sectoare de tehnologie înaltă. Compuşii intermetalici din pămînturi rare (de obicei din samariu) şi cobalt, se utilizează la fabricarea „magneţilor permanenţi" cu cîmp puternic, utilizaţi în industria electronică — de pildă la căşti audio uşoare sau la motoare electrice pentru aplicaţii aerospaţiale, unde se cer materiale uşoare. Pămînturile rare sînt, de asemenea, importante alături de fosfor pentru televiziunea color şi tuburile VDU, de exemplu, oxisulfura de ytriu dopată cu europiu ($Y_2O_3S$) este compusul cel mai cunoscut pentru fosforul roşu. De asemenea, pămînturile rare sînt utilizate şi la lasere şi memorii magnetice cu bule precum şi în alte aplicaţii.

Printre utilizările noi cu dezvoltarea cea mai rapidă se poate menţiona formularea superconductorilor pentru temperatură înaltă (HTSC), puşi la punct în 1986. Aceştia au potenţialul de a crea o piaţă complet nouă pentru pămînturi rare într-un număr de sectoare importante.

Pînă în 1986, superconductorii cunoscuţi (aliaje metalice Nb—Ti sau compuşii intermetalici ca $Nb_3Sn$) prezentau proprietatea superconductoare numai la temperaturi mai mari decît zero absolut (5—10 K) care se puteau obţine prin răcire criogenică cu heliu lichid. Noile materiale superconductoare care conţin pămînturi rare operează la temperaturi mai înalte, trebuind să fie răcite la temperaturi de azot lichid, care sînt mult mai eficiente şi mai ieftine decît cele obţinute prin răcirea cu heliu. Unul dintre noile HTSC-uri este compusul cu deficienţă de oxigen $YBA_2Cu_3O_{7-y}$ ($y = 0—0{,}5$), cu o temperatură critică $Tc = 90$ K. Cu aceşti superconductori se pot obţine magneţi mai puternici şi mai uşori. Aplicaţii posibile includ generatoare, transformatoare, linii de transmitere a energiei electrice, înmagazinarea energiei, dispozitive de ridicare, calculatoare superconductoare şi multe altele. Deşi s-au dezvoltat recent două familii separate de oxizi de cupru (una cu bismut şi alta cu tantal) superconductoare la temperaturi de 110—125 K, pămînturile rare atrag în continuare atenţia oamenilor de ştiinţă şi a tehnologilor.

Phosphorus and Potassium, nr. 163, sep.—oct. 1989, pag. 22.

L.P

## Evoluţia şi perspectivele industriei de îngrăşăminte cu azot în Europa de vest

Efectele raţionalizării în industria de îngrăşăminte chimice din Europa de vest s-au reflectat în recentele rezultate ale celor mai multe firme, care, toate, au raportat vînzări mai mari faţă de anul anterior. Cea mai mare parte din producători consideră că această îmbunătăţire a rezultatelor lor se datoreşte, în parte, restructurării care i-a făcut capabili să concureze mai eficient pe o piaţă slabă. În urma rapidei expansiuni la începutul anilor '80, firma Norsk Hydro şi-a consolidat poziţia pe pieţele din Europa de vest din 1987. În 1988, compania s-a concentrat pe vînzări pe grupuri coordinative. Aceasta a dus la închiderea instalaţiilor necompetitive, care nu mai corespundeau standardelor companiei în ceea ce priveşte eficienţa sau calitatea.

Opririle din funcţiune în timpul anului 1988 includ instalaţia de amoniac din Pirinei şi complexul de îngrăşăminte granulate din La Place, în Franţa. În Scandinavia, producţia de amoniac de la Rjukan în Norvegia şi producţia de CAN din Koping în Suedia, a fost discontinuă. De asemenea, a fost luată decizia închiderii complexului de îngrăşăminte compuse din Embsen, R. F. Germania. Pe lîngă închiderea unor instalaţii, au fost primite aprobări pentru a întreprinde acţiuni spre raţionalizări şi alinierea operaţiunilor în cadrul celor mai multe instalaţii ale filialelor şi, în special, cele din Germania, Norvegia şi Franţa. Astfel, ICI din Anglia şi-a continuat programul de raţionalizări în 1988 şi 1989. Profiturile nesatisfăcătoare în sectorul îngrăşămintelor în anul 1988, au fost atribuite supracapacităţii şi cererii scăzute, producînd alte raţionalizări alături de opriri din funcţiune anunţate în 1987. Astfel, au fost oprite în 1988 instalaţii de îngrăşăminte compuse şi, de asemenea, instalaţia Nitram şi cea de acid azotic de la Billingham. În 1989, alte opriri au fost anunţate la Billingam şi anume instalaţii care produc amoniac, acid fosforic şi uree iar la Severnside a fost închisă o instalaţie de acid azotic.

Programele de raţionalizări efectuate de marile companii au fost însoţite de investiţii în noi capacităţi. Astfel, Kemira a pus în funcţiune o nouă instalaţie de amoniac la Oulu în 1987 şi o nouă instalaţie de amoniac la Hull în Marea Britanie a început să producă în timpul anului 1989. În 1988, s-a decis construirea unei instalaţii de azotat de amoniu la Tertre, Belgia. Firma Orkem a pus în funcţiune o instalaţie nouă de acid azotic/azotat de amoniu la Rouen în primăvara anului 1989. Instalaţia de îngrăşăminte cu azot de la Toulouse a fost reutilată şi o nouă instalaţie de azotat de amoniu granulat a fost pusă în funcţiune la Mazingarbe. Norsk Hydro a anunţat construirea unei noi instalaţii de azotat de amoniu şi CAN în Olanda precum şi o nouă instalaţie de acid azotic/azotat de amoniu în Franţa, iar ICI construieşte două noi instalaţii de amoniac la Severnside, Bristol, în Marea Britanie, în 1989.

Dorinţa majorităţii producătorilor să micşoreze consturile şi să îmbunătăţească eficienţa prin investiţii în noi instalaţii în măsura în care este posibil, reflectă creşterea competitivităţii care caracterizează piaţa Europei de vest în special de la mijlocul anilor '80.

Presiunile asupra industriei agricole ca un rezultat al efortului de a frîna surplusul producţiei agricole şi, mai recent, îngrijorarea în ceea ce priveşte nivelul poluării cu azotaţi în ţările din Piaţa comună, a condus la stagnarea cererii în anii recenţi. În 1987, consumul de îngrăşăminte cu azot a crescut numai la 11,7 mil. t N. În 1988, deşi cifrele finale ale consumului nu sînt încă disponibile, se apreciază că va scădea la 11,5 mil. t N, (1−2%) reprezentînd prima descreştere a consumului începînd din 1980. Nivelul producţiei, de asemenea, se aşteaptă să prezinte o descreştere în 1988, la ~11,4 mil. t, deşi aceasta reprezintă o scădere de 1%, mai puţin de cît se estimează descreşterea consumului. Spre deosebire de consum, totuşi nivelul producţiei în Europa de vest s-a micşorat constant din 1984 cînd producţia a atins un vîrf de 12,1 mil. t N şi consumul depăşea producţia de la mijlocul anilor '80.

Tendinţele producţiei şi consumului nu vor fi uniforme în ceea ce priveşte sortimentele de îngrăşăminte cu azot.

O descreştere mai accentuată se constată în consumul de azotat de amoniu, care rămîne încă îngrăşămîntul cu azot cu ponderea cea mai mare, dar se constată o creştere a ritmului în consumul de uree şi îngrăşăminte compuse cu azot. În tabelul 1 se prezintă evoluţia producţiei şi a consumului de îngrăşăminte cu azot pe sortimente în Europa de vest.

**Tabelul 1**

MII t N

| Anul | Total îngrăşăminte cu azot | Sulfat de amoniu | Azotat de amoniu | Uree | Altele | Compuse |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Producţia | | | |
| 1983 | 11 421 | 636 | 4 865 | 1 894 | 813 | 3 221 |
| 1984 | 12 139 | 694 | 5 031 | 2 345 | 777 | 3 289 |
| 1985 | 11 513 | 771 | 5 158 | 1 819 | 880 | 2 883 |
| 1986 | 11 281 | 720 | 5 035 | 1 753 | 945 | 2 827 |
| 1987 | 11 470 | 815 | 4 876 | 1 875 | 774 | 3 108 |
| | | | Consumul | | | |
| 1983 | 10 837 | 372 | 4 921 | 1 161 | 943 | 3 438 |
| 1984 | 10 954 | 382 | 5 152 | 1 062 | 936 | 3 418 |
| 1985 | 11 172 | 384 | 5 128 | 1 341 | 988 | 3 330 |
| 1986 | 11 706 | 392 | 5 203 | 1 545 | 1 103 | 3 461 |
| 1987 | 11 743 | 407 | 5 124 | 1 581 | 1 074 | 3 555 |

Deşi nivelul consumului în Europa de vest în totalitate nu se aşteaptă să crească semnificativ în viitor, perspectivele de dezvoltare variază pe regiuni. Zona care prezintă cele mai bune perspective de creştere a consumului este regiunea mediteraneană, în timp ce ţările cu un sector agricol foarte dezvoltat, în special cele din nord se apreciază că vor înregistra o creştere mică sau o stagnare şi chiar o descreştere a consumului în anii '90. Dintre ţările din sudul Europei, Spania reprezintă ţara care prevede o creştere mai importantă a consumului de îngrăşăminte cu azot. Consumul acestei ţări a crescut de la 800 000 t N în 1983, la 1,14 mil. t N în 1987. Industria Spaniei, la fel ca cea a vecinilor săi din nord, a luat o serie de măsuri pentru îmbunătăţirea competitivităţii sale în ciuda perspectivelor relativ bune în ceea ce priveşte consumul. Dificultăţile care le întîmpină industria din Spania reflectă o problemă comună a majorităţii ţărilor producătoare din Europa de vest: un nivel scăzut al competitivităţii faţă de alţi noi furnizori din afara regiunii. Costul producţiei amoniacului, relativ înalt în Europa de vest în comparaţie cu cel al producătorilor din Orientul mijlociu şi din Europa de est, conduce la creşterea presiunii importului în anii recenţi. Importurile de îngrăşăminte cu azot ale Europei de vest au crescut rapid între anii 1986 şi 1987, de la 4,7 mil. t N, la 6,2 mil. t N devenind o zonă net importatoare.

O rapidă creştere a importului s-a remarcat la uree, acesta trecînd de la 673 mii t N în 1985, la 1,3 mil. t N în 1987 (tabelul 2).

Aceasta s-a datorat preţurilor scăzute ale acestui produs oferit de furnizorii externi pe pieţele Europei de vest.

Europa de est şi Orientul mijlociu nu sînt singurele regiuni care pătrund pe piaţa Europei de vest în anii recenţi. În Franţa, de exemplu, o problemă majoră a fost creşterea importului de îngrăşăminte cu azot lichide din S.U.A.

Poziţia competitivă nefavorabilă a producătorilor din Europa de vest în ceea ce priveşte producţia de amoniac este una din problemele care i-a preocupat pe aceştia. Două noi instalaţii de amoniac recent construite de firmele Kemira în Oulu în Finlanda şi Hull în Marea Britanie nu se bazează pe gazele naturale ca materie primă. Instalaţia de la Oulu este prima instalaţie pe bază de turbă care se găseşte în cantitate mare în Finlanda, în timp ce instalaţia de la Hull se bazează pe hidrogen, produs secundar de la instalaţia învecinată a firmei BP. Două noi instalaţii de amoniac puse în funcţiune de ICI la Severnside în 1989 utilizează procedeul

**Tabelul 2**

mii t N

| Anul | Îngrăş. cu N | Sulfat de amoniu | Azotat de amoniu | Uree | Altele cu N | Compuse |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Import | | | |
| 1983 | 3 994 | 216 | 1 624 | 559 | 492 | 1 100 |
| 1984 | 4 100 | 249 | 1 669 | 614 | 478 | 1 089 |
| 1985 | 4 194 | 283 | 1 609 | 673 | 534 | 1 094 |
| 1986 | 4 745 | 288 | 1 668 | 1 107 | 581 | 1 100 |
| 1987 | 6 227 | 405 | 2 272 | 1 359 | 682 | 1 508 |
| | | | Export | | | |
| 1983 | 4 524 | 400 | 403 | 1 060 | 516 | 1 160 |
| 1984 | 4 822 | 360 | 458 | 1 289 | 477 | 1 200 |
| 1985 | 4 653 | 470 | 465 | 1 128 | 497 | 1 116 |
| 1986 | 4 406 | 472 | 440 | 867 | 506 | 1 119 |
| 1987 | 5 161 | 495 | 552 | 1 049 | 427 | 1 332 |

LCA dezvoltat de ICI, pentru producerea amoniacului la preţ scăzut.
Unii producători şi-au concentrat atenţia pe creşterea exportului. Astfel, în 1987, de exemplu s-a reuşit ca acesta să crească cu 17% ajungînd la 5,1 mil. t N în urma declinului cu doi ani în urmă. Deşi cifrele pentru 1988 nu sînt încă disponibile, se apreciază că a fost un an bun pentru exporturi. Totuşi, perspectivele exporturilor pe termen lung nu sînt tot atît de bune datorită costurilor încă mari ale produselor.
O piaţă de export care se consideră că va avea succes este în domeniul tehnologiei. Grand Paroisse vinde tehnologia de obţinere a acidului azotic de cîtva timp şi ICI are o nouă intrare în acest domeniu cu tehnologia LCA a sa de fabricare a amoniacului care deja este utilizată, pe bază de licenţă, de firma KTI din Olanda şi de Chiyoda din Japonia.

Nitrogen, nr. 183, ian.–febr. 1990, p. 16.

L.P.

## Perspectivele produselor petrochimice în Europa de vest

În Europa de vest, construirea unor noi instalaţii de cracare măreşte pericolul de supracapacităţi în industria petrochimică. Deşi se încearcă utilizarea capacităţilor în proporţie de 100% – cu ajutorul tehnologiilor de mare fineţe – în ultimul timp s-au elaborat proiecte de noi instalaţii pentru produsele chimice de bază. Produsele chimice organice au înregistrat o scădere. Cifrele pentru o serie de produse au stagnat. Limita capacităţilor nu a fost atinsă în toate instalaţiile. Mărirea preţurilor, la produsele organice, la producători, cu 14,1% nu se datorează numai măririi preţurilor pentru materiile prime; preţul reflectă şi o penurie de produse. Prin aceasta se justifică planurile pentru noile construcţii de instalaţii. S-a apreciat că dacă ratele de creştere cumulate pentru 1988/1992 se divizează la numărul de ani (patru), rezultă rate de creştere mai mici decît în perioada 1987/88. Acestea vor fi mai mari la polipropilenă şi mai lente, de exemplu, la stiren. La unele produse, cifrele de producţie vor stagna. Firma „ICI Chemicals & Polymers Ltd." a înregistrat toate proiectele pentru construirea unor instalaţii de cracare anunţate în ultimul timp, la care se adaugă şi planurile de extindere. Din suma acestor capacităţi rezultă că producţia suplimentară va fi de 5,2 mil. t/an, începînd din 1994/1995. Din acelaşi studiu al „ICI Chemicals" rezultă că în Europa de vest s-a mărit producţia instalaţiilor petrochimice existente prin perfecţionările tehnologice şi prin repunerea în funcţiune a unor instalaţii. Din studiu rezultă că prin această metodă a devenit disponibilă o capacitate de 900 000 t/an. Contradicţiile dintre producţia şi capacităţile de etilenă, care se rezolvaseră în 1988, revin în actualitate.

Firma ICI estimează că supracapacitatea este de aproximativ 2 mil. t/an, aceasta fiind suficientă pentru influenţarea preţurilor. Prin urmare întreprinderile petrochimice din Europa de vest încearcă să bareze pătrunderea produselor petrochimice din Orientul apropiat.
În tabelul 1 sînt prezentate proiectele pentru instalaţiile noi de cracare şi extinderile instalaţiilor în Europa de vest pînă în anul 1995.

**Tabelul 1**

| Firma | Sediul | Capacităţi noi, t/an etilenă | Intrarea în funcţiune |
|---|---|---|---|
| Finaneste | Anvérs | 450 | 1991 |
| B A S F | Anvérs | 600 | 1993/94 |
| Enimont | Dünkirchen | 110 | – |
| Naphthachimie | Lavera Nr. 4 | 170 | 1991 |
| Enimont | Porto Marghera | 130 | 1992 |
| Enimont | Brindisi | 350 | 1993 |
| Shell | Moerdijk | (600) | – |
| D o w | Terneuzen | 700 | 1994 |
| Repsol | Cartagena | 400 | 1994 |
| Exxon/Shell | Mossmorran | 210 | 1992 |
| B P | Grangemouth | 270 | 1992 |
| I C I | Wilton Nr. 5 | 435 | 1992 |
| Erdölchemie | Dormagen Nr. 4 | 300 | 1991 |
| Veba/Hülls | Gelsenkirchen-Scholven Nr. 2 | 440 | 1993 |

Chemische Industrie, nr. 1, 1990, p. 39.

L.P.

## Consumul de energie primară în R. F. Germania în anul 1989

În R. F. Germania, consumul de energie primară a scăzut în 1989 la 383,5 mil. t SKE. Aceasta înseamnă cu 6,3 mil. t SKE (1 mil. t SKE = 29,3 PJ) sau 1,6% sub nivelul anului precedent. Cauzele au fost reducerea vînzărilor datorită utilizării rezervelor mari ale consumatorilor la păcura uşoară şi iarna blîndă de la începutul anului. Aceste efecte nu au putut fi compensate de mărirea consumului şi, respectiv, de dezvoltarea economică puternică. Raportul dintre randamentul economic şi consumul de energie s-a îmbunătăţit şi în 1989 (tabelul 1). Din cauza scăderii desfacerii în sectorul păcurii a scăzut procentajul de uleiuri minerale din cadrul asigurării energiei, cu 1,7% faţă de 1988, ceea ce înseamnă 40,3% din consumul de energie primară. O creştere puternică a avut loc la gazele naturale (+4,2%), datorită creşterii consumului în industrie şi în centralele electrice.

**Tabelul 1**

(mil. t SKE

| | 1988 | 1989* | Modficări, % |
|---|---|---|---|
| Uleiuri minerale | 163,5 | 154,5 | −5,5 |
| Huilă | 74,7 | 73,5 | −1,6 |
| Gaze naturale | 62,4 | 65,0 | +4,2 |
| Energie nucleară | 46,9 | 48,0 | +2,4 |
| Cărbune brun | 31,6 | 32,5 | +2,9 |
| Hidrocentrale | 6,0 | 5,3 | −11,5 |
| Altele (lemn etc.) | 4,7 | 4,7 | +/−0 |
| TOTAL | 389,8 | 383,5 | −1,6 |

* Apreciere.

Erdöl Erdgas Kohle, nr. 2, febr. 1990, p. 47.

L.P.

## Perspectivele producţiei şi consumului de îngrăşăminte cu azot în U.R.S.S. pînă în anul 2000

Exploatarea bogatelor resurse de gaze naturale în Uniunea Sovietică şi extinderea conductelor de gaze naturale în perioada 1960–1980 au condus la creşterea rapidă a industriei de îngrăşăminte cu azot în perioada menţionată. Astfel, producţia s-a dublat de la 7,9 mil. t N în 1975, la 15,8 mil. t N în 1988. Cea mai rapidă creştere s-a înregistrat între 1975 şi 1985 cînd producţia a crescut cu 14,2 mil. t N (79%). Producţia de amoniac s-a mărit, de asemenea, de la 11,9 mil. t, la 24,7 mil. t în 1985.

Deşi consumul de îngrăşăminte cu azot a crescut semnificativ în aceeaşi perioadă, de la 7,3 mil. t N în 1975, la 11,6 mil. t N în 1988, diferenţa între producţie şi consum a fost de numai 600 000 t N în 1975, iar în 1988 aceasta a ajuns la 4,2 mil. t N, creîndu-se un considerabil surplus pentru export.

La sfîrşitul anilor '70 şi începutul anilor '80, Uniunea Sovietică era considerată ca una din ţările principale exportatoare de îngrăşăminte cu azot, în special de uree. Exportul de uree a totalizat ~700 000 t în 1980, ajungînd la un vîrf de 2,1 mil. t în 1987 şi principalele pieţe au fost: China, Cehoslovacia, Ungaria, Turcia şi Vietnam. În anul 1988, exportul de uree a scăzut pentru prima dată de la 2,14 mil. t N, la 2,08 mil. t N, în timp ce producţia a rămas aproximativ aceeaşi cu cea din anul anterior. Exporturile de amoniac au crescut de la 1,8 mil. t N în 1975, la 2,6 mil. t N în 1988. Principala piaţă este S.U.A. care în 1988 a primit 700 000 t din această sursă. Europa de vest este a doua piaţă importantă a amoniacului din U.R.S.S., în special Turcia şi Spania. India a fost, de asemenea, un important importator de amoniac din U.R.S.S. în ultimii ani, deşi cererea pentru amoniacul importat în India este subiectul unei fluctuaţii, în funcţie de producţia de DAP din instalaţiile din ţară şi de condiţiile pe pieţele de acid fosforic pe plan internaţional. Scăderea exporturilor de uree în 1988 faţă de 1987 se pare să semnifice o schimbare a direcţiei în industria azotului din U.R.S.S. Pentru anii '90 este prevăzută o scădere a ritmului de creştere a producţiei şi aceasta, cuplată cu creşterea consumului de îngrăşăminte în sectorul agricol, situaţie care va conduce la o schimbare a profilului pe pieţele internaţionale ale îngrăşămintelor cu azot. La această situaţie contribuie implicaţiile noi, sociale şi economice, introduse recent în Uniunea Sovietică. Unele ineficienţe sînt ilustrate prin micşorarea producţiei de produse alimentare de bază în ţară. Se remarcă, astfel, o creştere a dezechilibrului între cerere şi ofertă. Astfel, în 1988 de exemplu, estimările oficiale menţionau că nu s-a putut satisface cererea de alimente egală cu 20 mrd. ruble. Această situaţie continuă să afecteze sectorul agricol. În timp ce investiţiile de capital în agricultură continuă să rămînă înalte, (24% în comparaţie cu, de exemplu, 4% în Statele Unite), randamentul de grîu la hectar, pe 1/3 din suprafaţa de teren arabil, a fost cu mult mai mic în anii 1988–1989 faţă de anii anteriori. Productivitatea în agricultura sovietică a fost de 8–10 ori mai scăzută decît în S.U.A. şi s-a remarcat o micşorare a eficienţei de utilizare a resurselor în agricultură.

Există în prezent considerabile presiuni în vederea îmbunătăţirii cantităţii şi calităţii produselor alimentare de bază. Mijlocul prin care această perspectivă va putea fi asigurată va avea o importantă consecinţă pentru viitorul producţiei şi consumului de îngrăşăminte cu azot în Uniunea Sovietică. În prezent, perspectivele realizate de specialişti menţionează că cererea de îngrăşăminte cu azot va ajunge la 20 mil. t N în 1995 şi 21 mil. t N în anul 2000, în creştere cu 73% şi, respectiv, cu 81% faţă de anul 1988. Avînd în vedere ritmul de creştere relativ scăzut din trecut, aceste estimări pot fi optimiste.

În viitor, se va pune accentul pe îmbunătăţirea calităţii şi a sortimentelor de îngrăşăminte pentru mărirea eficienţei în producţia agricolă mai degrabă decît pe creşterea substanţială a volumului produs în ultimul deceniu, care a contribuit la creşterea exportului.

Cea mai importantă dezvoltare planificată în perioada pînă în anul 2000 este modificarea participării diferitelor sortimente de îngrăşăminte cu azot. Astfel, producţia îngrăşămintelor simple va însuma numai 45–49% din producţia totală, în comparaţie cu 65% în prezent. Aceasta va fi, în principal, rezultatul reducerii importanţei azotatului de amoniu care va reprezenta numai 19–21% în comparaţie cu 37% în prezent, în timp ce ureea îşi va menţine participarea actuală de ~22%. Se va dezvolta producţia de îngrăşăminte lichide, care va însuma 27–33% din totalul producţiei de îngrăşăminte cu azot în comparaţie cu numai 8–9% în prezent. Soluţiile UAN vor căpăta importanţă (16–23% din total) în comparaţie cu zero în 1985. Printre beneficiile care se vor remarca prin creşterea utilizării îngrăşămintelor lichide sînt: reducerea pierderilor prin depozitare, transport şi aplicare şi o distribuţie mai uniformă în sol pentru creşterea eficienţei. Principalul îngrăşămînt lichid utilizat este soluţia amoniacală al cărei consum este de ~4,4 mil. t/an. Amoniacul anhidru, care are un conţinut înalt de azot, este de asemenea, mult răspîndit ca îngrăşămînt aplicat direct, însă aspectele de securitate legate de transportul şi depozitarea acestuia se pare că vor limita creşterii utilizării acestuia în viitor. Soluţia UAN, totuşi, are un conţinut mai înalt de azot decît soluţia amoniacală şi este mai uşor de manipulat şi transportat decît amoniacul anhidru. Se estimează că soluţia UAN va înregistra o creştere importantă a participării printre îngrăşămintele simple cu azot.

Dezvoltarea anticipată în consumul îngrăşămintelor cu azot este de asemenea, reflectată în planurile de investiţii pentru industrie. Se prevede ca în următorul deceniu, ritmul de creştere al producţiei să fie mai mic decît în perioada anilor '80 şi cea mai mare parte din investiţii va fi destinată, în primul rînd, creşterii producţiei pentru satisfacerea necesarului pieţei interne. În timpul anului 1989, prima instalaţie la scară industrială de îngrăşăminte lichide cu azot în U.R.S.S., a intrat în funcţiune cu o capacitate de 500 000 t/an, care va servi piaţa internă.

În prezent, este în construcţie o instalaţie de amoniac, la scară industrială, care va intra în funcţiune în cursul anului 1990 cu o capacitate de 475 000 t/an N la Rovno, Ucraina, însă preocuparea importantă în prezent este îmbunătăţirea performanţelor în instalaţiile existente prin modernizări. Sînt în curs 16 modernizări, fiecare mărind capacitatea cu 93 000 t/an N, însă acestea nu se aşteaptă să devină funcţionale decît după 1991.

Nitrogen, nr. 183, 1990, p. 14.

L P

## Perspectivele industriei chimice din Cehoslovacia

Industria chimică din Cehoslovacia, care a fost restructurată, va dezvolta producţia de pesticide, medicamente împotriva cancerului şi substanţe de diagnoză (printre altele pentru depistare SIDA) la Brno, precum şi producţia de gaze speciale pentru electronică. În prezent, există dificultăţi, din cauza reducerii investiţiilor şi a devizelor pentru noile construcţii, ca şi la elaborarea proiectelor şi la livrări Întreprinderile care se confruntă cu aceste dificultăţi sînt cele din Usti nad Labem, Ostrava, Semtin (în estul Slovaciei) şi Brno.

Se vor construi noi instalaţii şi pentru produsele de mare tonaj. În iunie 1989, s-a semnat un contract între firma cehoslovacă Techno-export, întreprinderea austriacă Voest-Alpine şi firma franceză Litwin pentru construirea unei instalaţii de 120 000 t α-olefine/an. La complexul chimic Spolana Neratovice, va intra în funcţiune o nouă instalaţie (costuri, inclusiv cumpărarea licenţei: 2,8 mrd. coroane), care constituie un element important al restructurării. Această instalaţie va produce etilenă ca materie primă pentru α-olefinele obţinute la Uzinele Chimice Litvinov. Acest proiect va avea un efect favorabil asupra exportului de α-olefine, în special pentru ţările Europei de est.

Sursa: Chemische Technik, 42, nr. 3, 1990, p. 80.

L.P.

## Industria cosmetică din R. F. Germania şi Franţa

Desfacerea de produse pentru îngrijirea corpului şi alte produse cosmetice din *R. F. Germania* a crescut în 1988 faţă de 1987 cu 5,4%, la 10,4 mrd. DM, preţurile la consumatori fiind relativ stabile. Consumul pe cap de locuitor la aceste produse a ajuns la 170 DM. Cererea este orientată pe produse de calitate superioară, nivelul preţurilor fiind ridicat în mod corespunzător. Aceasta reflectă în special desfacerea de produse pentru duş şi deodorante. După datele Uniunii întreprinderilor importatoare de produse cosmetice (VKE), se importă în prezent trei sferturi din articolele din clasa de preţuri superioare.

În 1988, vînzările de produse pentru îngrijirea pielii, inclusiv produsele pentru copii şi produsele de protecţie contra razelor solare a crescut cu 5%, ajungînd la 2,2 mrd. DM; vînzările produselor pentru îngrijirea pielii au crescut cu 6%, la 2,1 mrd. DM, iar vînzările de deodorante, au crescut cu 8%, la 540 mil. DM. Vînzările de produse pentru duş şi baie au crescut cu 10%, la 620 mil. DM. Din cauza măririi cererii de produse pentru duş şi baie a scăzut cererea de săpun. La fel şi apa de toaletă a înregistrat o creştere a vînzărilor faţă de extractele de parfum. În 1988, au crescut şi vînzările de farduri. În 1988, vînzarea produselor cosmetice pentru bărbaţi a atins valoarea de ~950 mil. DM. În cadrul acestei grupe, vînzările de produse pentru îngrijirea feţei au crescut cu 43%, cele de „after shave" cu 15,5% şi cele pentru apa de toaletă, cu 15%. S-a apreciat, că în 1989 mărirea vînzărilor produselor cosmetice şi a produselor pentru îngrijirea corpului a fost de ~5%.

În Franţa, în 1988, vînzările industriei cosmetice au crescut faţă de 1987 cu 14,5% (1987: 9,3, 1986: 5,2), la 35,62 mrd. franci. Preţul la consumatori s-a mărit cu 3,1%. Desfacerea pe piaţa internă a produselor indigene a crescut valoric cu 11,3%, la 20,9 mrd. franci şi, cantitativ, cu 7,3%. Reţelele comerciale şi magazinele universale şi-au mărit desfacerile cu 12% (cantitativ: 8,8%), la 10,3 mrd. franci, iar drogheriile şi magazinele de profil şi-au mărit desfacerile cu 5,4% (0,9%), la 1,85 mrd. franci. În farmacii, s-au vîndut în special produse scumpe pentru îngrijirea pielii, ale căror preţuri de producţie au crescut în 1988 cu 6,4%.

Exportul *Franţei* de produse pentru îngrijirea corpului şi produse cosmetice s-a mărit în 1988 cu 19,3% (1987: 10%), la 14,72 mrd. franci. Principala ţară importatoare de produse cosmetice din Franţa este R. F. Germania, după care urmează S.U.A. şi Orientul Mijlociu. Exportul în ţările din Asia de sud-est şi Japonia înregistrează o creştere continuă.

Pentru 1989 s-a apreciat o creştere asemănătoare a vînzărilor.

Chemische Technik, 42, nr. 2, 1990, p. 80.

L.P.

## Rafinăriile din R. F. Germania la începutul anului 1990

În perioada 1989/1990, cele 16 rafinării în funcţiune din R. F. Germania dispun de o capacitate de distilare la presiune atmosferică de 79,24 mil. t/an. Capacitatea de prelucrare a ţiţeiului a scăzut cu 2,7 mil. t faţă de volumul de la începutul anului 1989. Reducerea capacităţii se datorează închiderii rafinăriei de petrol de la Mannheim GmbH la începutul anului 1989 (−3,5 mil. t), deşi capacitatea a crescut la Mobil Oil Raffinerie Wörth (+0,28 mil. t), datorită lucrărilor de modificări tehnice şi extindere, precum şi la ELF Bitumen-Werk din Brunsbüttel (+0,5 mil. t). Instalaţiile de prelucrare de la rafinăria de petrol Ingolstadt AG şi de la BP-Rafinerie din Vohburg au fuzionat la începutul anului 1989, formînd societatea de rafinare Vohburg/Ingolstadt mbH. În perioada următoare, veniturile rafinăriilor nu se vor mări probabil, din cauza eforturilor de raţionalizare şi a concurenţei altor purtători de energie.

Sursa: Erdöl Erdgas Kohle nr. 2, 1990, p. 47.

L.P.

## Producţia de roci fosfatice şi de acid fosforic pe plan mondial

Producţia şi consumul de roci fosfatice au înregistrat o puternică creştere în 1988. Producţia a crescut cu 8,5% şi consumul aparent, cu 8,4%, în funcţie de livrările interne şi de importuri. Diferenţa mică între cerere şi ofertă pentru rocile fosfatice reflectă cererea mare pentru îngrăşăminte cu fosfor, în special în ţările din Asia în anu 1988. Creşterea mare a producţiei de roci fosfatice pe plan mondial în ultimii trei ani s-a datorat în principal măririi producţiei în Statele Unite, U.R.S.S. şi, în special, în China, unde producţia a crescut de la 9,7 mil. t în 1986, la 18,2 mil. t în 1988. În Maroc, producţia de roci fosfatice a crescut în 1988 în urma scăderii acesteia între 1986 şi 1987. În tabelul 1 se prezintă producţia de roci fosfatice pe plan mondial şi în principalele ţări producătoare.

**Tabelul 1**

PRODUCŢIA MONDIALĂ DE ROCI FOSFATICE, MIL. TONE

| Ţara | 1987 | 1988 | Modificări, % |
|---|---|---|---|
| Statele Unite | 40,95 | 44,95 | +9,7 |
| Maroc | 20,95 | 24,78 | +18,2 |
| Togo | 2,64 | 3,46 | +31,0 |
| Israel | 3,79 | 3,47 | − 8,4 |
| Iordania | 6,80 | 5,66 | −16,7 |
| U.R.S.S. | 34,4 | 36,00 | +4,65 |
| Mondial | 150,7 | 163,40 | 8,42 |

Producţia de acid fosforic, procedeul de cale umedă, a crescut cu 7,9% în 1988 în timp ce consumul a crescut cu 7,6%. Producţia totală în Africa a fost de 1,04 mil. t $P_2O_5$. În Tunisia, producţia a crescut cu 21,9% în timp ce în Maroc aceasta a crescut de la 1,8 mil. t în 1987, la 2,6 mil. t $P_2O_5$ în 1988. În Statele Unite, în aceeaşi perioadă, producţia acidului fosforic a crescut cu 990 775 tone $P_2O_5$. Creşterea producţiei de acid fosforic (procedeul de cale umedă) s-a datorat în principal creşterii cererii interne. În tabelul 2 se prezintă producţia şi consumul de acid fosforic (de cale umedă) pe plan mondial.

**Tabelul 2**

PRODUCŢIA ŞI CONSUMUL DE ACID FOSFORIC PE PLAN MONDIAL, MII T $P_2O_5$

| Zona | Producţia | | Consumul | |
|---|---|---|---|---|
| | 1987 | 1988 | 1987 | 1988 |
| Mondial | 25 649 | 27 700 | 24 182 | 26 024 |
| Europa de vest | 3 181 | 3 196 | 3 683 | 3 787 |
| Europa de est | 5 556 | 5 605 | 6 319 | 6 435 |
| Africa | 3 614 | 4 662 | 1 514 | 1 925 |
| America de Nord | 9 411 | 10 412 | 7 061 | 8 125 |
| America Centrală | 499 | 474 | 504 | 479 |
| America de Sud | 686 | 763 | 1 133 | 1 063 |
| Orientul mijlociu | 831 | 798 | 764 | 739 |
| Ţările din Asia cu economie planificată | 49 | 50 | 49 | 50 |
| Asia de sud şi de est | 1 712 | 1 633 | 3 007 | 3 258 |
| Oceania | 110 | 108 | 147 | 162 |

Cererea mare a Indiei a contribuit la înviorarea comerţului exterior în industria acidului fosforic.

Pe plan mondial, importurile de acid fosforic au crescut în perioada 1987−1988 de la 934 058 t $P_2O_5$, la 1,5 mil. t $P_2O_5$.

Phosphorus and Potassium, nr. 164, 1989, p. 28.

L.P.

## Perspectivele cererii de produse chimice pentru lacuri în Statele Unite

Cererea de substanţe chimice pentru lacuri va creşte în S.UA. pînă în anul 2000 în medie cu 5,7% pe an, ajungînd la 7,54 mrd. $ (tabelul 1). Cantitativ, creşterea va fi de 1,7% pe an, pînă la 4,7 mil. t în 1993. Această prognoză a fost elaborată de firma de marketing „The Freedonia Group" din Cleveland, Ohio. Conform acestei firme, principalele produse care vor fi cerute, cu o pondere de 85%, vor fi răşinile sintetice, pigmenţii şi solvenţii. Cererea de răşini sintetice, pigmenţi şi aditivi va creşte datorită faptului că îmbunătăţesc proprietăţile produselor finite. Din motive ecologice va creşte utilizarea lacurilor diluate cu apă, în defavoarea lacurilor pe bază de solvenţi. Lacurile pe bază de solvenţi constituie în prezent peste jumătate din piaţa de lacuri americană.

Dintre răşinile sintetice, cea mai mare creştere pînă în 1993 o vor avea răşinile acrilice datorită utilizărilor multiple şi includerii în lacurile diluate cu apă. Se va mări şi cererea de răşini epoxidice, poliuretanice şi poliesterice, utilizate în special în lacurile pentru automobile şi lacurile cu performanţe înalte.

Dintre pigmenţi, cel mai important este dioxidul de titan, care pînă în 1993 va constitui, cantitativ, două treimi din cererea pentru pigmenţii de lacuri. Pentru că în ultimii ani preţul acestuia a crescut continuu, se încearcă alternative. Chiar dacă vor apare alternative, cererea de $TiO_2$ va fi aceeaşi. După firma „Freedonia" dintre aditivi cele mai mari ritmuri de creştere le vor avea agenţii sicativi, agenţii activi de suprafaţă şi plastifianţii.

**Tabelul 1**

PERSPECTIVELE CERERII DE LACURI ÎN STATELE UNITE, MIL. $

| Sortimentul | 1988 | 1993 | 2000 | Schimbări în % pe an 93/88 |
|---|---|---|---|---|
| Total | 4 286 | 5 650 | 7 540 | 5,7 |
| Răşini sintetice | 1 570 | 2 225 | 3 150 | 7,2 |
| Pigmenţi | 1 234 | 1 750 | 2 410 | 7,2 |
| Solvenţi | 813 | 755 | 720 | −1,5 |
| Aditivi | 252 | 355 | 470 | 7,1 |
| Umpluturi | 163 | 220 | 310 | 6,2 |
| Răşini şi uleiuri naturale | 123 | 165 | 220 | 6,1 |
| Alte chimicale pentru lacuri | 131 | 180 | 260 | 6,6 |

Europa Chemie nr. 5, 1990, p. 6.

L.P.

## Piaţa cauciucului sintetic în Italia

Firma italiană „Eni-Mont SpA" este cea mai mare firmă producătoare de cauciuc sintetic din Europa de vest cu un procentaj de piaţă de 27%. Din producţie, 2/3 sînt destinate industriei de automobile, din care 45% numai pentru fabricarea anvelopelor. Filiala „Enarco Elastomers American Inc." din S.U.A. a planificat construirea unei uzine pentru cauciucuri termoplastice.

În 1988, Italia a prelucrat 677 900 t cauciuc, cu 3,7% mai mult decît în anul precedent. Producţia de anvelope a crescut cu 3,7%, ajungînd la 330 500 t, iar producţia altor produse din cauciuc a crescut cu 3,8% (372 700 t). Importul a fost de 269 000 t, iar exportul de 368 000 t. Industria de prelucrare a cauciucului a investit 415 mrd. lire. Cea mai mare firmă de prelucrare este „Michelin Italiana-Sami SpA" cu vînzări (în 1989) de 1,517 mrd. lire (+12,1%).

**Tabelul 1**

| | 1988 | Modificări 1988/87, % |
|---|---|---|
| | Mrd. lire | |
| Vînzări | 750 | +13,6 |
| Export | 312 | +70,6 |
| Import | 404 | +7,8 |
| Sold pasiv (import-export) | 92 | −52 |
| | Mii tone | |
| Producţie | 260 | +6,1 |
| Export | 187 | +59 |
| Import | 225 | +3,5 |
| Consum | 312 | +4,35 |
| Cauciuc butadien-stirenic | 140 | +3 |
| Cauciuc butil | 23 | +1 |
| Cauciuc neoprenic | 10 | 0 |
| Cauciuc nitrilic | 13 | +4 |
| Cauciuc butadienic | 35 | +1,5 |
| Cauciuc izoprenic | 5 | +70 |
| Cauciuc etilen-propilenic | 30 | +5 |
| Latexuri (produs uscat) | 51 | +6 |

Europa Chemie, nr. 9, 1990, p. 4.

L.P.

## Prelucrarea uleiurilor minerale în R. F. Germania, în anul 1989

Pe fondul scăderii puternice a vînzărilor pe piaţa internă, apreciate la 6,7 mil. t (+6,3%) în anul 1989, dezvoltările din sectorul rafinăriilor au fost satisfăcătoare.

Consumul de ţiţei a scăzut cu 4,6 mil. t, ajungînd la 69,8 mil. t. Prin eliminarea rafinăriilor din Duisburg şi Mannheim din procesul de prelucrare s-a mărit gradul de utilizare a capacităţilor de la celelalte rafinării cu 0,4 procente, realizîndu-se capacitatea de distilare a ţiţeiului cu 88,4%. În tabelul 1, se prezintă consumul în rafinăriile din R. F. Germania.

**Tabelul 1**

| | 1988 | 1989 | Modificări, % |
|---|---|---|---|
| Consumul de ţiţei | 74 422 | 69 841 | −6,2 |
| Consum de produse | 14 980 | 14 608 | −2,5 |
| Consumul total | 89 402 | 84 449 | −5,5 |
| Carburanţi şi componente | 19 662 | 20 068 | +2,1 |
| Produse de distilare medie şi componente | 36 615 | 34 095 | − 6,9 |
| Păcură grea şi componente | 8 510 | 6 821 | −19,8 |
| Alte produse | 18 708 | 18 199 | − 2,7 |
| Total | 83 495 | 79 183 | − 5,2 |
| Consumul propriu şi pierderi | 4 712 | 4 555 | − 3,3 |
| Produse chimice | 1 196 | 712 | −40,5 |

După pierderile din prima jumătate a anului 1989, mărirea cererii de păcură uşoară din a doua jumătate a anului, a avut un efect pozitiv pentru rafinării. Utilizarea capacităţii de distilare a ţiţeiului s-a mărit cu 10 procente, ajungînd la 93,5%, ceea ce a însemnat şi îmbunătăţirea veniturilor. Structura rafinăriilor se caracterizează printr-o bună flexibilitate în ceea ce priveşte adaptarea randamentului la structura cererilor oscilante. Consumul de benzină s-a mărit la 22,4% (+1,4 procente) din consumul total, în timp ce procentajul de păcură uşoară a scăzut la 23,6% (−2,7 puncte), iar cel de păcură grea, la 7,8% (−0,7 puncte).

Erdöl Erdgas Kohle, nr. 2, 1989, p. 47.

L.P.

# • tehnico-ştiinţifice

## Elemente din pămînturi rare recuperate din fosfogipsul din apatita de Kola

S-a studiat posibilitatea recuperării elementelor din pămînturile rare existente în fosfogipsul derivat din apatita de Kola ca produs secundar de la fabricarea acidului fosforic prin procedeul umed. S-a luat în considerare un proces în două etape, care cuprinde leşierea cu acid sulfuric urmată de cristalizarea unui solid bogat în lantanide. Proporţia de elemente de pămînturi rare, care trece în lichidul de leşiere, depinde de concentraţia acidului, raportul de masă solid/soluţie, temperatură şi timpul de contact. Cel mai eficient mediu de leşiere este acidul azotic, dar pentru a-l putea utiliza ar fi necesar un sistem suplimentar complet de circulare a acidului.

Acidul sulfuric este mai puţin eficient ca agent de leşiere decît acidul azotic, dar este deja disponibil în instalaţia de acid fosforic. S-a demonstrat că este posibil, din punct de vedere tehnic, să se producă un lichid de leşiere care să conţină 0,1—0,3% $LnO_3$ care poate fi prelucrat pentru a i se separa conţinutul de lantanide. Pe lîngă lantanide, soluţia mai conţine numeroase impurităţi extrase din fosfogips, de exemplu cationi de calciu, fier şi aluminiu precum şi anioni de fluorură şi de fosfat. S-au luat în considerare mai multe metode posibile de separare a pămînturilor rare din soluţie. Precipitarea sub formă de hidroxizi, oxalaţi sau sulfaţi dubli (Na, Ln) este o metodă foarte eficientă dar a fost eliminată datorită problemelor de mediu înconjurător ridicate de volumul mare de soluţii reziduale.

Extracţia cu solvent organic nu este destul de eficientă pentru că eficienţa extracţiei este invers proporţională cu aciditatea soluţiei de leşie, iar soluţia de leşie, de 10—15% $H_2SO_4$ în acest caz, are aciditatea prea ridicată.

În final, cristalizarea a fost metoda adoptată. S-a descoperit că, dacă soluţia de leşie este concentrată prin evaporare, hemihidratul de sulfat de calciu cristalizează cuprinzînd practic întregul conţinut de pămînturi rare al soluţiei originale. Soluţia mamă, soluţie de acid sulfuric practic fără lantanide, este suficient de concentrată pentru a fi recirculată în proces. De aceea, nu se ridică problema unui efluent lichid.

*Caracteristicile fosfogipsului.* Conform aşteptărilor, leşierea hemihidratului de sulfat de calciu obţinut prin procedeul hemihidrat este mai puţin eficient decît leşierea fosfogipsului prin procedeul dihidrat. S-a descoperit, însă, că dacă se supune turtă de filtru de hemihidrat la îmbătrînire timp de două luni în aer liber, timp în care hemihidratul se transformă, cel puţin parţial, în dihidrat, lantanidele se leşiază mult mai eficient. Nu se cunosc exact cauzele, în prezent. Nu există un motiv anume pentru care cristalele dihidrat de sulfat de calciu să elibereze lantanidele cu mai mare uşurinţă decît cristalele hemihidrat, dar s-ar părea că atunci cînd cristalele hemihidrat se rehidratează şi se reformează ca cristale dihidrat, care au o altă structură a reţelei, lantanidele sînt reamplasate în spaţiile intergranulare ale cristalelor şi sînt mai expuse la dizolvarea cu acid.

*Etapa de leşiere.* Condiţiile optime pentru recuperarea lantanidelor din fosfogips sub formă dihidrat, stabilite în teste de laborator, sînt prezentate în continuare:

| | |
|---|---|
| Temperatură | 50°C |
| Concentraţia $H_2SO_4$ | 10—15% |
| Raport de masă, soluţie/solid | 2,5—3 |
| Perioada de leşiere | 45—60 min |
| Randamentul de recuperare | 50% |

Aceşti parametri au fost confirmaţi prin cercetările efectuate pe o instalaţie pilot cu dimensiunea de un sfert din instalaţia industrială. Fosfogipsul (525—625 kg) a fost preamestecat cu apă şi suspensia obţinută a fost alimentată la un rezervor de leşiere de 8 $m^3$. S-a adăugat suficient acid pentru a se obţine o concentraţie de 10—13% $H_2SO_4$. Pentru a preveni oxidarea ceriului (III) la ceriu (IV) s-a adăugat o cantitate de $H_2O_2$. Suspensia de leşie a fost agitată timp de 60—120 min la 60°C, după care solidul s-a filtrat şi s-a spălat cu apă. În timp ce apa de spălare a fost recirculată la sistemul de leşiere pentru a fi preamestecată cu fosfogips, filtratul conţinînd pămînturi rare şi alte elemente a fost supus unei etape ulterioare de separare. Procesul de leşiere a dus şi la purificarea evidentă a fosfogipsului.

*Etapa de cristalizare.* Pînă în prezent, etapa de cristalizare a fost testată doar la nivel de laborator. S-au efectuat două serii de experienţe în ambele etape pentru a compara efectul utilizării unei singure trepte de leşiere cu contactul multiplu în mai multe trepte de leşiere. În prima etapă, fosfogipsul conţinînd 0,6% $Ln_2O_3$ a fost leşiat la 50°C cu mostre de acid sulfuric cu concentraţia de 10, 15 şi 20%. Raportul soluţie/volum de solid a fost de 3/1. După 45 min de leşiere, gipsul a fost filtrat şi filtratul (I) a fost analizat şi trecut la a doua etapă (evaporarea). A fost evaporat la 100°C pînă cînd concentraţia acidului a fost 25, 30, 35, 40, 45 sau 50% $H_2SO_4$. În timpul evaporării, solidul bogat în lantanide a cristalizat. Cînd s-a atins concentraţia dorită de $H_2SO_4$, solidul a fost filtrat şi spălat cu apă. Filtratul concentrat din această etapă (II) conţine $P_2O_5$ din fosfogips.

*Leşierea cu un singur contact şi evaporare.* După un singur contact cu fosfogipsul, lichidul de leşiere cu acid sulfuric a avut o concentraţie totală de lantanide, de circa 0,1% $Ln_2O_3$. Randamentul de recuperare a fost mai mare cînd leşierea s-a efectuat la o concentraţie mai scăzută (10% $H_2SO_4$) decît la concentraţie mai mare (20% $H_2SO_4$) de acid sulfuric. Concentraţia de pămînturi rare din solidul separat după evaporare de pînă la 40% $H_2SO_4$ a fost de 10% $Ln_2O_3$.

*Leşierea cu contact triplu şi evaporare.* În acest caz, acidul sulfuric a fost în contact de trei ori cu o mostră proaspătă de gips.

*Identificarea solidelor.* S-au luat mostre de solid în diferite faze de concentraţie şi s-au analizat prin difracţie cu raze X, analiză termică, spectroscopie de absorbţie în infraroşu şi metode chimice. Componentul principal al solidului bogat în Ln a fost hemihidratul de sulfat de calciu $CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O$. Totuşi, cînd mostrele s-au prelevat la concentraţii mai scăzute de $H_2SO_4$ (sub 30%), s-au găsit cantităţi mici de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, iar la concentraţii mai mari (peste 45% $H_2SO_4$), a apărut sporadic $CaSO_4$ anhidru. Deşi, uneori, concentraţia de pămînturi rare a atins 25% $Ln_2O_3$, nu s-au detectat prin difracţii cu raze X alte săruri de lantanidă în afară de sulfaţi de calciu.

Aceasta a dus la ipoteza că lantanidele sînt incluse sau dizolvate în reţeaua cristalină a sulfatului de calciu.

Phosphorus and Potassium, nr. 163, sep.—oct. 1989, p. 22.

L.P.

## IV. Procedeu de obţinere a alcoolului butilic secundar (Licenţă RWE-DEA AG via Edeleanu GmbH)

Se produce alcool butilic secundar din *n*-butilene via hidrogenare directă.

Fracţii de hidrocarburi $C_4$ cu conţinut de *n*-butilene de peste 80% se amestecă cu un flux de $C_4$ reciclat şi apă înainte de introducerea în reactorul de hidrogenare care conţine mai multe straturi de catalizatori cu răşini schimbătoare de cationi cu proprietăţi acide şi apă ca fază continuă. Butilenele dispersate, în fază super critică, trec peste straturile de catalizatori, înlesnindu-se astfel generarea alcoolului butilic secundar. Efluentul din reactor este răcit, lichefiat şi îndreptat, via instalaţie de distilare, spre coloana de debutanizare. Distilatul de hidrocarburi $C_4$ este reciclat, mai ales spre reactor, totuşi, o parte din acesta este descărcat pentru îndepărtarea componentelor inerte din circuitul hidrogenării. Acest flux $C_4$ uzat poate fi reconcentrat pentru re-

ciclare sau utilizat pentru alchilare. Alcoolul butilic „de fund" conţine de asemenea, butileter secundar, *terţ*-butanol, hidrocarburi $C_4$ şi $C_3$.
Aceste produse secundare sînt îndepărtate prin două stadii de distilare.
Materiile prime şi utilităţile per 1 tonă acetaldehidă, randament 95%, sînt următoarele:

| | |
|---|---|
| Etilenă (minim 99,8% în vol.) | 670 kg |
| Oxigen | 275 $Nm^3$ |
| Catalizator, $PdCl_3$ | 0,9 g |
| $CuCl_2 + 2\,H_2O$ | 150 g |
| HCl sol. 30% | 10 kg |
| Apă de răcire (25°C) | 200 $m^3$ |
| Apă de proces | 6 $m^3$ |
| Apă deionizată | 1,5 $m^3$ |
| Abur | 1 200 kg |
| Energie electrică | 50 kWh |
| Personal | 1 supraveghetor, 1 şef de atelier, 3—4 operatori pe schimb |

*Nu este inclusă instalaţia de oxigen.
La sfîrşitul anului 1986 era în funcţiune o capacitate totală de 2 360 000 t/an şi alte 210 000 t în instalaţii în construcţie.

Hydrocarbon Processing, nov. 1989, p. 90.
L.P.

## Noi progrese în domeniul fibrelor ceramice

Firma Carborundum Resistant Materials a investit aproximativ 9 mil. dolari într-o nouă uzină de fibre ceramice, cu sediul la Rainford (Merseyside, Marea Britanie) în ianuarie 1990, care va dubla capacitatea de producţie în Europa.
O tehnologie de vîrf, combinată cu sisteme informatizate de comandă de proces, permit noilor cuptoare cu electrozi submersibili pentru tratarea unui volum crescut de produse cu compoziţie foarte variată — de exemplu, amestecuri oxid de aluminiu/silice/zirconiu. Această tehnologie a fost dezvoltată în laboratoarele firmei Carborundum.

Uzina de la Rainford transformă, de asemenea, fibrele ceramice de foarte mare puritate, suflate şi filate prin proiecţie centrifugă, în hîrtie, carton, pîslă fetru şi cimenturi armate cu fibre. Noua unitate comportă, printre altele, o instalaţie de laminare pentru producţia pînzei moltonate din fibre ceramice pe folii de aluminiu pentru aplicaţii, ca de exemplu, la protecţia anti-incendiu.
Altă uzină a firmei Carborundum în Europa, instalată la Düsseldorf îşi va desfăşura producţia sa de produse speciale, printre care: o gamă de fibre tehnice, fibre tăiate şi pînză moltonată pentru presare.

Creşterea producţiei în Europa va permite firmei Carborundum să ofere, datorită tehnologiei sale de filare centrifugă, o gamă din ce în ce mai vastă de produse şi, de asemenea, servicii pentru client, îmbunătăţite. Din aprilie 1990 firma poate să furnizeze noi calităţi de pînză moltonată şi moduli din fibre ceramice Fiberfrax® cu noi sisteme de fixare, brevetate. Primul produs Fiberfrax al uzinei Rainford şi anume Durablanket „S" cu noi fibre filate extralungi este superior ca rezistenţă şi rezilienţă faţă de pînzele moltonate curente din fibre suflate. Produsul Fiberfrax Durablanket „S" pus la punct pentru o utilizare continuă pînă la 1 260°C este compus dintr-un material anorganic alumină-silice, cu o bună rezistenţă faţă de produsele chimice.
Uşor şi suplu, el va fi utilizat şi datorită rezistenţei sale mecanice bune. Acest produs va fi disponibil din aprilie 1990 cu trei greutăţi specifice standard: 64 kg/$m^3$, 96 kg/$m^3$, 128 kg/$m^3$ şi în grosimi variabile, de la 19, la 50 mm.

Press Information from EIBIS International, ian. 1990.
L.P.

## Obţinerea dimetilformamidei (Licenţă Acid-Amine Technologics, Inc.)

În acest procedeu, oxidul de carbon şi dimetilamina reacţionează în prezenţa unui catalizator şi solvent la presiune înaltă şi temperaturi moderate într-un reactor specializat pentru a produce dimetilformamidă, care este apoi purificată pentru a se separa solventul de calitate superioară şi produsul calitate pentru fibre. Solventul şi excesul de dimetilformamidă sînt realimentate în reactor. Catalizatorul este îndepărtat continuu din sistem. Consumul de utilităţi raportat la 100 libre (1 lb = 0,453 kg) produs este următorul:

| | |
|---|---|
| abur | 85 lb |
| apă de răcire | 1 500 gal |
| energie electrică | 2 kWh |

Randamentul de CO depinde de concentraţie şi poate fi utilizată o concentraţie mai mică de 25% CO. Randamentul de DMA este de 95%.
Specificaţiile produsului sînt următoarele:

| | |
|---|---|
| alcalinitate, p.p.m. | urme |
| aciditate, p.p.m. | urme |
| $H_2O$, p.p.m. | 200 |
| *p*H (în sol. $H_2O$) | 6,7—7,3 |
| puritate, % | 99,99 |

Produc la scară industrială acest produs firmele: Nisson Chemical, ICI, Celanese Mexicana, Korea Fertilizer, Japan Gas Chemical (în prezent Mitsubishi), Lee Chang Yung Chemical, Rashtriya Chemicals and Fertilizers şi Ak-Kim A.S.

Hydrocarbon Processing, nr. 11 nov. 1989, p. 99.
L.P.

## Perfecţionări ale procesului Unipol de obţinere a polietilenelor

Se obţine polietilenă de densitate joasă lineară (LLDPE) şi polietilenă de densitate înaltă (HDPE) utilizînd procedeul Unipol în fază gazoasă la presiune scăzută.

Se fabrică o gamă largă de polietilene într-un reactor în strat fix în fază gazoasă utilizînd catalizatori solizi. Produsul este în stare uscată, granule cu curgere liberă. Indicii de topire şi distribuţia greutăţii moleculare se controlează prin selecţia tipurilor de catalizatori şi prin îmbunătăţirea condiţiilor de operare. Densitatea polimerului este controlată prin îmbunătăţirea conţinutului de comonomer.
Productivitatea înaltă a catalizatorului elimină necesitatea îndepărtării catalizatorului. Rezultă un nivel scăzut de poluare a mediului înconjurător, o minimalizare a potenţialului de aprindere şi explozie iar funcţionarea şi întreţinerea se realizează cu uşurinţă. Etilena în stare gazoasă, comonomerul şi catalizatorul sînt alimentate în reactor care conţine particule de polimer în strat fluidizat şi funcţionează la ~100°C şi 20 kg/$cm^2$. Un compresor convenţional centrifugal într-o singură treaptă conduce gazul de reacţie care fluidizează stratul de reacţie, asigură materia primă pentru reacţia de polimerizare şi îndepărtează căldura de reacţie din strat. Gazul circulant este răcit într-un schimbător de căldură convenţional. Fluxul de produs granulat este descărcat într-un rezervor unde gazul nereacţionat este separat de produs, comprimat şi readus în reacţie. Hidrocarburile rămase cu produsul sînt îndepărtate prin spălare cu azot. Produsul granulat este peletizat într-un sistem propriu de energie scăzută.
Densitatea polimerului este uşor controlată între 0,915 şi 0,970 g/cm. Indicele de topire poate să varieze de la mai puţin de 0,1 la peste 200.
Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi raportate la o tonă polimer peletizat sînt următoarele:

**Tabelul 1**

| | |
|---|---|
| Etilenă, kg | 1 020—1 000 |
| Catalizatori, $ | 4,0—6,5* |
| Abur | neglijabil |
| Energie electrică, kWh | 300 |
| Apă de răcire | neglijabil |
| Azot, $Nm^3$ | 50 |

* Costurile catalizatorilor depind de speciile specifice de catalizator.

Hydrocarbon Processing, nr. 11, nov. 1989, p. 109
L.P.

## Procedeul Haldor Topsoe A/S de obţinere a aldehidei formice

Se produce aldehidă formică apoasă (AF) sau ureo-formaldehidă precondensată (UFC) din metanol, utilizînd catalizator oxid de fier/molibden FK-2. Procesul are loc la presiune joasă (1 — 1,5 bar absolut). Metanolul vaporizat este amestecat cu aer şi gazul de recirculare este intensificat prin suflantă. Amestecul poate fi preîncălzit la aproximativ 250°C într-un schimbător de căldură sau poate fi trimis direct la reactor. În reactor, metanolul şi oxigenul reacţionează în tuburi umplute cu catalizator pentru a se obţine aldehidă formică. Căldura de reacţie este îndepărtată prin

transfer mediu de căldură în prezența uleiului. Gazul reacționat părăsește reactorul la aproximativ 290°C și este răcit într-un cazan de abur la presiune joasă, la 130°C, înainte de introducere în absorber. În absorber, formaldehida este absorbită în apă sau soluție de uree. Căldura este îndepărtată prin unul sau două circuite. De la circuitul inferior este extrasă formaldehida sau ureo-formaldehida. Gazul pentru recirculare este extras din absorber, în timp ce gazul rămas este în continuare spălat cu apă proaspătă sau soluție de uree, în partea de sus a absorberului. Puritatea gazelor reziduale corespunde standardelor de protecție a mediului înconjurător din orice țară.

Vaporii de ulei fierbinți de la sistemul de transfer de căldură sînt utilizați la preîncălzirea gazului și la recuperarea căldurii. Aburul produs este utilizat în evaporatorul de metanol și la preîncălzirea apei de alimentare din cazan.

Specificațiile convenționale ale produsului sînt prezentate în tabelul 1 (% gr.)

**Tabelul 1**

| Produsul | Aldehidă formică (sol. apoasă) | Ureo-formaldehidă precondensată |
|---|---|---|
| Formaldehidă | 37–57 | ⩽ 60 |
| Uree | – | ⩽ 25 |
| Metanol | 0,7 | < 0,3 |
| Acid formic | 0,05 | < 0,05 |

Consumurile specifice de materiale și utilități raportate la 1 000 kg aldehidă formică (37% în greutate) sînt prezentate în tabelul 2.

**Tabelul 2**

| | Formaldehidă, soluție 55% gr. | Ureo-formaldehidă precondensată 85% gr. |
|---|---|---|
| Metanol, kg | 428 | 428 |
| Uree, soluție 60%, kg | – | 257 |
| Apă demineralizată, kg | 477 | 477 |
| Apă de proces, kg | 55 | – |
| Apă de răcire, m³ | 42 | 38 |
| Energie electrică, kWh | 76 | 76 |

În prezent, pe plan mondial, există cinci instalații industriale care produc aldehidă formică (37% gr.), cu capacități de producție între 59 și 150 t/zi. În plus, patru instalații sînt în construcție dintre care două produc simultan aldehidă formică și ureo-formaldehidă (85%).

Hydrocarbon Processing, nr. 11, nov. 1989, p. 104.
L.P.

## Procedeul UOP de obținere a cumenului

Se produce cumen prin reacția benzenului cu propilena în prezența catalizatorului, acid fosforic solid.

Propilena și benzenul sînt alimentate la reactor unde propilena este consumată. Produsele de reacție sînt trecute la rectificator unde propanul este îndepărtat. Benzenul este îndepărtat în coloana de recirculare și este recirculat spre reactor. Coloana de cumen separă cumenul pur 99,9% în greutate din produsele aromatice brute. Produsele aromatice brute pot fi utilizate drept componente ale amestecului de benzine cu cifră octanică înaltă (109 RON) sau pot fi combinate cu benzen suplimentar și trimise la secția de transalchilare din instalație unde diizopropilbenzenul este transformat în cumen.

În ceea ce privește condițiile de funcționare, temperatura și presiunea, acestea sînt moderate, permițînd utilizarea unui echipament din oțel – carbon convențional.

Randamentul de cumen este de 97,3% gr. și 94,6% gr. cu, și, fără transalchilare, pe bază de propilenă ca materie primă de alimentare și pe consum de benzen.

Consumurile specifice de utilități într-o instalație de 100 000 t/an cumen sînt prezentate în tabelul 1.

**Tabelul 1**

| | kJ/kg |
|---|---|
| Utilități (pe baza aburului generat), | |
| Consum de energie pentru recuperarea căldurii | |
| Abur, 1 000 kPa | 47 |
| Țiței cald | 2 859 |
| Generare abur | |
| 620 kPa | (1 140) |
| 145 kPa | (1 398) |
| Generare abur apă preîncălzită | (42) |
| Căldură net intrată | 326 |

Pe bază de licență sînt aproximativ 40 instalații. Aceste instalații au o capacitate totală de cumen de aproximativ 3,5 mil. t/an.

Hydrocarbon Processing, nr. 11, nov. 1989, p. 98
L.P

## Procedeu de obținere a acidului formic

În acest procedeu se obține acid formic de puritate înaltă din CO impur și $H_2O$. Un gaz CO impur sau pur este reacționat cu metanol pentru a produce metilformiat. După separarea gazelor arse CO, metilformiatul este hidrolizat și produsele sînt separate în acid formic pur și metanol. Metanolul este recirculat la primul stadiu al acestui proces.

$$CH_3OH + CO \underset{\rightleftharpoons}{\xrightarrow{cat.}} HCOOCH_3$$

$$HCOOCH_3 + H_2O \underset{\rightleftharpoons}{\xrightarrow{cat.}} HCOOH + CH_3OH$$

Reacția netă = $CO + H_2O \rightleftharpoons HCOOH$

Randamentul de CO depinde de calitatea gazului, însă, oricum acesta este mare. Utilizarea metanolului este garantată la 2 lb/100 lb produs.

Consumurile specifice de utilități raportate la 100 lb produs sînt următoarele:

| | |
|---|---|
| Abur, lb | 650 |
| Apă de răcire, gal | 4 000 |
| Energie electrică, kWh | 8 |
| Calitatea produsului | 80–98% |

Procedeul a fost disponibil pentru licență în 1989 de la Acid-Amino Technologies, Inc.

Hydrocarbon Processing, nr. 11, nov. 1989, p. 104.
L.P.

## Înlăturarea prafului și fumului la instalațiile de îngrășăminte

Industria de îngrășăminte continuă să fie o sursă de poluare a mediului înconjurător. De aceea, în acest sens, s-au făcut o serie de cercetări și în ultimul timp în Europa două societăți au pus la punct procedee de înlăturare a prafului și fumului de la aceste instalații. Societatea AAF Ltd. din Northumberland, Marea Britanie, a pus la punct o serie de filtre care pot fi utilizate pentru evitarea poluării mediului înconjurător, incluzînd condiții la cald, corosive. Astfel, țesături de polipropilenă modificată se pot utiliza pînă la 90°C, fibre acrilice pot fi utilizate la temperaturi mai mari, iar fluoropslimerii rezistă la acizi la temperaturi ridicate. De asemenea, materialele de suport pot necesita acoperire pentru a preveni coroziunea. Înainte cu cîțiva ani, Societatea Stamicarbon BV din Olanda a pus la punct un scruber venturi ușor, necostisitor și foarte eficient pentru a înlătura praful și fumul de la turnurile de perlare a azotatului de amoniu și urea.

Societatea a pus la punct o tehnologie nouă mai economică care utilizează un dispozitiv flexibil, necostisitor și cu un randament de 99%. El poate fi utilizat atît în turnurile de perlare cît și la uscătoriile exhaustoare rotative. Trăsătura caracteristică a acestui dispozitiv este că reantrenarea soluției de spălare în fluxul de gaz a fost efectiv suprimată prin încorporarea unui dispozitiv de îndepărtare a ceții.

Fertilizer International nr. 282, feb. 1990, p. 46
L.B.

## Eliminarea ceții la instalațiile de acid sulfuric

Ceața de acid sulfuric se formează inevitabil în diferite puncte ale instalațiilor de fabricare a acidului sulfuric. Ea este antrenată și în restul instalațiilor în fluxul de gaz, reprezentînd un pericol de coroziune în interiorul instalațiilor și o sursă de poluare a mediului înconjurător. Pentru eliminarea ei se utilizau mai de mult precipitatoarele electrostatice dar sînt foarte costisitoare de instalat și întreținut încît utilizarea lor s-a restrîns la instalațiile mari de

acid sulfuric din uzinele metalurgice. Mai tîrziu s-au introdus, pentru eliminarea ceţii, site din fibre de sîrmă care erau eficiente şi mult mai economice dar aveau o flexibilitate mai costisitoare. Filtrele cu strat de fibre au înlăturat acest avantaj şi erau capabile să îndepărteze particule de submicroni, deşi uneori erau mai costisitoare decît sitele de fire de sîrmă. Datorită meritelor lor toate cele 3 tipuri de eliminatoare de ceaţă se utilizează în prezent. Sitele din fibre de sîrmă sînt instalate orizontal pe un suport de inele într-un vas în formă de sandwich, între un suport la bază şi o grilă de reţinere în partea de sus. Eliminatoare din filtre cu strat de fibre sînt construite în formă cilindrică, dar pot fi şi sub formă de panou plat care este montat vertical într-o configuraţie poligonală. Fibrele pot fi din sticlă, ceramică, materiale plastice sau fibre metalice.

Sulphur nr. 206, ian.–febr. 1990, p. 22.

L.B

## •cooperare-dezvoltare

În India, la Madhya Pradesh, se vor construi o instalaţie de producere a acidului sulfuric şi trei instalaţii pentru producerea detergenţilor. Instalaţia de acid sulfuric va costa aproximativ 130 mil. rupii şi va intra în funcţiune în acest an.

Sulphur, nr. 205, nov.-dec. 1990 p. 12

L.B.

Societatea Pechiney a încheiat un acord cu U.R.S.S., pentru crearea unei întreprinderi mixte pentru producerea aluminiului în Armenia. Investiţia totală prevăzută este de un miliard franci şi se prevede ca în anul 1994 să se obţină o producţie de 67 000 t produse finite.

Informations Chimie, nr. 302, ian.-febr. 1989, p. 81

L.B.

Societatea Cepsa va da în funcţiune în anul acesta o nouă instalaţie de producere a anhidridei maleice, cu o capacitate de 40 000 t/an. Ea va fi instalaţia cea mai mare din Europa, va necesita o investiţie de 30 mil. dolari şi va fi amplasată la San Roque (Cadix).

Informations Chimie, nr. 302, ian.-febr. 1989, p. 82

L.B.

O nouă instalaţie pentru producerea polipropilenei, cu o capacitate de 100 000 t/an, va fi construită la Bilbao, de către societăţile Repsol Quimica şi Petronov. Ea va intra în funcţiune în anul 1992 şi 50% din producţia sa va fi exportată în Europa de Est.

Informations Chimie, ian.-febr. 1989, p. 82

L.B.

În Belgia, la Ariveros, societăţile Tecnimount şi Himout North Sea Petrochemicals N.V. vor construi o nouă instalaţie pentru producerea polipropilenei, cu o capacitate de 180 000 t/an. Instalaţia va utiliza tehnologia Spheripol, pusă la punct de societatea Himout, va intra în funcţiune în acest an şi investiţia prevăzută este de 250 mil. dolari.

Informations Chimie, nr. 302, ian.-febr. 1989, p. 83

L.B.

Societatea Starnicarbon va ceda tehnologia sa de fabricare a caprolactamei R. P. Chineze. Ea va fi utilizată într-o instalaţie de 50 000 t/an amplasată la Naukin. Investiţia necesară este estimată la 200 mil. dolari.

Informations Chimie, nr. 302, ian.-febr. 1989, p. 84

L.B.

În Canada, la Corunna, societatea Polysar va mări capacitatea instalaţiei de producere a etilenei cu 20%. Este o investiţie de 50 mil. dolari canadieni, instalaţia va ajunge la o capacitate de 550 000 t/an şi va intra în producţie în acest an.

Informations Chimie, nr. 302, ian.-febr. 1989, p. 84

L.B.

Societăţile BP Chemicals şi Samsung vor construi o instalaţie pentru fabricarea acidului acetic la Ulsan. Ea va avea o capacitate de 100 000 t/an, va utiliza tehnologia pusă la punct de societatea BP Chemicals şi va intra în funcţiune la începutul anilor '90.

Informations Chimie, nr. 302, ian.-febr. 1989, p. 87

L.B.

Societatea Monstanto va construi în Brazilia o instalaţie de producere a 4 mil. m² pelicule de polivinilbutiral. Ea va fi amplasată la Sao Josë Das Campos şi pelicula va fi utilizată ca intermediar pentru fabricarea parbrizelor.

Informations Chimie, nr. 302, ian.-febr. 1989, p. 86

L.B.

În Thailanda, societăţile Solvay şi Charoev Pokphand vor construi un complex pentru producerea clorului/VCM/PVC. În prima etapă se va construi instalaţia de producere a PVC cu o capacitate de 135 000 t/an, care va fi implantată la Map Ta Phut. Proiectul în ansamblu reprezintă o investiţie de 330 mil. dolari.

Informations Chimie, nr. 303 mar. 1989, p. 87

L.B,

Societatea ATOCHEM a hotărît să construiască la Jarrie (Isére) o nouă instalaţie pentru producerea percloratului de sodiu, cu o capacitate de 8 000 t/an. Această instalaţie va intra în funcţiune în acest an şi se va obţine percloratul de sodiu prin electroliza cloratului de sodiu. Percloratul de sodiu este un intermediar în fabricarea percloratului de amoniu, care se utilizează în domeniul propulsiei fuzeelor.

Informations Chimie, nr. 303 mer. 1989, p. 87

L.B.

Societatea Idemitsu va construi o nouă instalaţie la Takuyama, Japonia, pentru producerea acidului şi esterilor acrilici. Instalaţia va utiliza o tehnologie pusă la punct de Idemitsu, va costa 83 mil. dolari, va intra în funcţiune în acest an şi va produce 36 000 t/an acid acrilic şi 40 000 t/an esteri acrilici.

Informations Chimie, nr. 303, mar. 1989, p. 88

L.B.

# documentare

## CHIMIE FIZICĂ

**Evaluarea termodinamică a reacţiilor chimice ilustrată pe exemplul sintezei amoniacului şi cel al disocierii hidrogenului.** Există trei metode uzuale pentru evaluarea termodinamică a reacţiilor chimice: metoda energiei, metoda exergiei şi metoda comparaţiei cu un proces reversibil considerat. În principiu nu se poate vorbi despre o metodă justă. Fiecare din cele trei metode necesită premize specifice şi pentru oricare transformare de energie poate da rezultate diferite. În articol se arată cum se poate evita problema principală a metodei exergiei în legătură cu transformarea energiei şi cu modificarea compoziţiei materialelor, şi anume dependenţa evaluării de alegerea compoziţiei materialelor, şi anume dependenţa evaluării de alegerea compoziţiei medii a mediului. Metoda de evaluare propusă şi descrisă pe larg are aplicabilitate largă şi permite optimizarea şi comparabilitatea la diferite cazuri de conversie a energiei. Ca exemplu numeric demonstrativ se discută amănunţit o parte din procesul de sinteză a amoniacului, în special amestecarea gazelor $H_2$ şi $N_2$, cît şi conversia următoare, care are drept rezultat un amestec format din $NH_3$, $H_2$ şi $N_2$. În cel de-al doilea exemplu numeric, anume disocierea hidrogenului, sînt prezentate numai rezultatele evaluării, care reflectă faptul că pot fi îmbunătăţite gradele de calitate şi de pierderi, precum şi eventuale ireversibilităţi interesante energetic. Conversiile de energie menţionate sînt tratate aici ca „procese de curgere" staţionare, respectiv cvasistaţionare într-un spaţiu deschis de control. Limitarea la procese staţionare, respectiv cvasistaţionare, are drept scop scurtarea descrierii metodei de evaluare. Sistemul iniţial de relaţii este stabilit în mod general, astfel încît poate fi tratat orice proces în sisteme staţionare sau mobile, cu desfăşurare staţionară sau nestaţionară.

BAUER, B., Chem.-Ing.-Tech., 61, nr. 11, 1989, p. 870.

E.B.

**O nouă cale pentru calcularea unor parametri de corespondenţă la amestecuri complexe de hidrocarburi. I. Dependenţe ale indicilor.** Pentru calcularea unor caracteristici pentru materiale şi a unor raporturi de faze la amestecuri de hidrocarburi provenite din ţiţei sau cărbuni sînt necesare relaţii de stare. Cu puţine excepţii, folosirea unor asemenea relaţii de stare este legată de cunoaşterea parametrilor critici (presiunea critică şi temperatura critică) şi a unui al treilea parametru, anume parametrul de corespondenţă. Calcularea acestor parametri se face de obicei cu ajutorul unor metode empirice, bazate pe temperatura medie de fierbere, masa moleculară şi densitatea specifică. Dezavantajul acestor metode de calcul este limitarea lor la sisteme formate din hidrocarburi definite sau produse concrete rezultate din prelucrări industriale. Trecerea la alte, diferite, amestecuri de hidrocarburi necesită adaptarea altor parametri. În cursul dezvoltării şi aplicării relaţiilor de stare s-a evidenţiat drept al treilea parametru de corespondenţă factorul acentric. În articol se discută dependenţele temperaturii de fierbere, ale temperaturii critice, ale presiunii critice şi ale factorului acentric, cu scopul calculării acestor parametri pentru amestecuri de hidrocarburi provenite din ţiţei sau cărbuni printr-o caracterizare sub forma unei repartiţii a deficienţelor speciale în hidrogen. Sînt recomandate cele mai adecvate relaţii pentru calcularea temperaturii de fierbere, temperaturii critice, presiunii critice şi factorului acentric.

LAUX, H., GAFFKE, H. şi HAENISCH, B., Chem. Tech. (Leipzig), 42, nr. 1, 1990, p. 7.

E.B.

**Formarea de carbocationi în zeoliţi. V. Chemosorbţia ciclopropanului.** Procesul de formare a ionilor de alchenilcarbeniu (IAC) din ciclopropan (CP) a fost studiat pe zeolitul HZSM-5 de compoziţie H:Na:Al:Si = 0,33:0,002:0,34:29,75, tratat termic la 770 K, după care conţinutul de centre acide Lewis a fost de 27,9 micromol/g. Studiul s-a efectuat prin spectroscopie în UV-Viz şi IR. S-a constatat că IAC (de ex. cationul izopropil) nu rezultă nemijlocit din CP ci numai ca urmare a unui proces secundar, din propena (P) formată în prima etapă prin izomerizarea CP. Reacţia CP-P pe zeolit decurge printr-un mecanism carbocationic; P se oligomerizează într-o măsură ce depinde de condiţiile de reacţie, iar oligomerii formaţi suferă cracare rezultînd în principal alcani, ca izobutan, izopentan şi propan. Transformările arătate şi mecanismul lor se ilustrează printr-o schemă de reacţie. În continuare, oligomerii pot suferi şi reacţii de ciclizare, aromatizare şi, probabil, formarea de IAC din ce în ce mai săraci în hidrogen, ceea ce joacă un rol însemnat şi în dezactivarea catalizatorilor zeolitici ca urmare a blocării lor cu produse cocsificate.

KIRICSI, I., TASI, GY., FEJES, P. şi FÖRSTER, H., Magy, Kém. Folyoirat. 95, nr. 10, 1989, p. 434.

I.A,

**Formarea de carbocationi în zeoliţi. VI. Formarea de ioni de carbeniu de tip alchenilic din 1-butenă.** S-a studiat formarea de ioni de carbeniu de tip alchenilic (ICA) din 1-butenă (B) pe diverşi zeoliţi (Z). Z folosiţi s-au obţinut preparînd Z cu conţinut de ioni de amoniu (ZA) din zeoliţi Na−Y comerciali prin schimb de ioni. ZA rezultat a avut compoziţia $Na_{16}(NH_4)_{42}Al_{58}Si_{134}O_{384}$. Activarea ZA cu obţinerea de diferite tipuri de HNa−Y s-a realizat prin încălzire timp de 12 ore în vid înaintat la 670 şi 770 K rezultînd Z cu diverse raporturi între numărul centrelor acide Brönsted (BR) şi Lewis (L) (BR/L 5,38 şi, respectiv, 0,19). S-au înregistrat spectrele în UV-Viz ale B adsorbite pe aceşti Z, constatîndu-se că, imediat după adsorbţie, are loc formarea de ICA chiar la temperatura camerei; în cazul unor timpi de contact mai lungi sau la temperaturi mai ridicate se observă şi formarea unor ioni de carbeniu polienilici. Formarea ICA se intensifică odată cu creşterea numărului de centre L.

KIRICSI, I., FEJES, P., TASI, Gy. şi FÖRSTER, H., Magy. Kém. Folyoirat, 95, nr. 11, 1989, p. 488.

I.A

**Presiuni şi temperaturi critice ale alcanolilor izomeri.** S-au determinat presiunile şi temperaturile critice pentru etanol, 1- şi 2-propanol, 1- şi 2-butanol, 1- şi 2-pentanol, 1- şi 2-hexanol, 1- şi 2-heptanol, 1- şi 2-octanol, 1- şi 2-nonanol, 1-decanol, 1-undecanol şi 1-dodecanol. Măsurătorile s-au executat într-o aparatură cu funcţionare continuă şi timp scurt de staţionare ceea ce a redus la minim efectele de descompunere termică. Datele obţinute în general concordă cu cele publicate, cu excepţia ultimilor doi alcooli, pentru care nu s-au găsit date de literatură şi a cîtorva alte cazuri unde datele publicate au fost probabil eronate. S-a constatat că temperaturile şi presiunile critice sînt funcţii ale numărului atomilor de carbon ai alcanolului respectiv. Deplasarea grupei OH de la poziţia marginală a catenei spre poziţia 2 duce la scăderea considerabilă a temperaturii critice şi o scădere neînsemnată a presiunii critice. Acest lucru se explică printr-o tendinţă mai redusă a 2-alcanolilor de formare a unor legături de hidrogen în comparaţie cu 1-alcanolii, datorită inaccesibilităţii relative a grupei OH.

ROSENTHAL. D. J şi. TEJA. A. S., Ind. Eng. Chem. Res., 28, nr. 11 nov. 1989, p. 1 693.

I.A.

**Cercetări cu privire la termodinamica adsorbţiei în fază lichidă a unor amestecuri binare pe site moleculare bogate în siliciu.** Pentru dezvoltarea şi proiectarea unor procedee de adsorbţie în fază lichidă, pe lîngă cunoştinţe cu privire la cinetica şi dinamica procesului de adsorbţie, alegerea adsorbanţilor adecvaţi şi cunoaşterea unor parametri exteriori, prezintă importanţă şi termodinamica adsorbţiei. Pentru cercetarea echilibrului de adsorbţie, există diferite metode. Majoritatea cercetătorilor folosesc metoda statistică pentru stabilirea izotermelor de exces în vederea obţinerii de indicaţii cu privire la termodinamica adsorbţiei unor amestecuri binare pe solide. În tehnică sînt aplicate pentru acest scop şi metode dinamice. O altă metodă pentru caracterizarea adsorbţiei în faza lichidă a unor amestecuri binare este calorimetria de imersie, care poate fi o metodă de măsurare statistică sau dinamică. În articol sînt prezentate diferitele metode

pentru stabilirea adsorbției în fază lichidă. Pe baza unor cercetări experimentale cu privire la adsorbția unor amestecuri binare alcool-apă pe site moleculare bogate în siliciu (zeoliți NaZSM-5), și folosind un model simplu al termodinamicii adsorbției, se discută comparativ rezultatele obținute cu ajutorul diferitelor metode. Se deduce că la adsorbția amestecurilor binare alcool-apă pe zeolitul NaZSM-5 se obțin indicații calitativ egale, dar parametrii de adsorbție caracteristici pentru metode nu prezintă concordanță. De asemenea, apar diferențe între metodele dinamice și cele statice, atribuite nestabilirii echilibrului termodinamic.

EINICKE, W.-D., MESSOW, U. și SCHÖLLNER, R., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 11, nov. 1989, p. 482.

E.B.

**Materiale schimbătoare de ioni, anorganice de sinteză. LII. Selectivitățile de schimb ionic ale acidului antimonic cristalin pentru ioni de metale tetravalente.** În lucrările lor cu privire la comportarea la adsorbție a hidroxizilor și oxizilor hidratați ale unor metale polivalente autorii au arătat că așa-numitul acid antiminic se comportă ca un excelent material schimbător de ioni. Funcție de materiile prime, și de condițiile de preparare, acidul antimonic poate fi clasificat printre materialele amorfe, sticloase sau cristaline. Dintre acestea, acidul amonic cristalizat cubic (C—SbA) manifestă excelente proprietăți de schimbător de ioni și o neuzuală selectivitate pentru ioni de diverse metale, în comparație că rășini schimbătoare de ioni puternic acide. În prezentul articol au fost determinați coeficienții de selectivitate pentru unii ioni de metale trivalente/ioni de hidrogen pe acidul antimonic cubic. S-a lucrat în mediu de acid azotic, la 30, 45 și 60°C. Valorile $K_a$ au fost stabilite prin echilibrarea C—SbA în formă de ioni de hidrogen cu o soluție conținînd $1 \cdot 10^{-4}$ M ioni de metal și acid azotic de diferite concentrații. Selectivitățile unor microcantități de ioni testați sînt cuprinse în seria: $Al^{3+} < Tm^{3+} < Ca^{3+} < Yb^{3+} = Y^{3+} < Er^{3+} < Dy^{3+} < Fe^{3+} < Eu^{3+} < Sm^{3+} < Ce^{3+} < La^{3+} < Sr^{3+} = In^{3+}$. De asemenea, au fost studiate izotermele de schimb ionic ale sistemelor menționate pe C—SbA. Coeficienții de selectivitate, în scară logaritmică, în funcție de fracțiunea echivalentă a ionilor de metal în schimbătorul de ioni se găsesc în linie dreaptă. Au fost determinate constantele de echilibru ipotetice prin extrapolare la încărcarea zero a schimbătorului de ioni cu ioni de metale. Din datele obținute au fost apoi calculate și interpretate datele termodinamice ipotetice.

ABE, M., HIRATA, M. și TSUJI, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 12, dec. 1989, p. 3801.

E.B.

**Influența modificării numărului de grupe funcționale cu oxigen pe suprafața cărbunelui activ asupra capacității sale de adsorbție a vaporilor de benzen.** S-au preparat două serii de probe de cărbune activ cu cantități diferite de oxigen legat de suprafața cărbunelui. Preparatele din prima serie s-au obținut prin oxidarea cu acid azotic concentrat, urmînd o încălzire în vid la diferite temperaturi între 300 și 950°C pentru îndepărtarea treptată a oxigenului legat. Preparatele din seria a doua s-au oxidat cu diferiți oxidanți ca apă oxigenată, persulfat de amoniu și permanganat de potasiu în soluții apoase. Pentru toate preparatele s-au determinat cantități de grupe funcționale cu oxigen pe suprafață și s-a cercetat adsorbția de vapori de benzen ca model de produs nepolar, cu trasarea izotermelor de adsorbție-desorbție la temperatura de 20°C. S-a constatat că, pe baza rezultatelor obținute, nu s-a putut obține o informație concludentă privind influența modificării chimice a cărbunelui activ asupra structurii poroase a acestuia.

BINIAK, S., PAKULA, M., SWIATKOWSKI, A. și ZIETEK, S., Przem Chem., **62**, nr. 10, 1989, p. 468.

T.A.

**Polimetilsiloxan cu conținut de aluminiu, ca un nou catalizator acid, solid.** Poliorganosiloxanii care conțin diverse specii de metale, cum sînt Al, Mg și Ti, ar trebui să fie acide și ar trebui să existe posibilitatea ca ele să fie folosite drept catalizatori solizi, acizi, cu stabilitate termică relativ mare În prezentul studiu, ca primă etapă, a fost investigată această posibilitate. A fost preparat în acest scop un polimetilsiloxan (AMS) cu conținut de aluminiu, din metiltriclosiloxan, dimetildiclorsiloxan și hidroxid de aluminiu cu un raport Si/Al de 4,5. S-au preparat două calități de AMS. S-a demonstrat că polimetilsiloxanul cu conținut de aluminiu este un acid amorf și hidrofob, cu aria suprafeței de cca 250 $m^2g^{-1}$, relativ stabil termic. Adsorbția unor indicatori bazici au relevat existența pe AMS a unor centre de tărie medie, iar spectrele în IR ale piridinei adsorbite au evidențiat pe AMS centre de acid protic. Centrele acide sînt active în fază de vapori, dar sînt inactive în sisteme apoase. Apariția acestor centre acide poate fi atribuită formării unor legături Si—O—Al. Se conclude că AST este interesant ca un nou tip de catalizator acid sau suport.

MISHIMA, S., MATSUZAKI, I., NAKAJIMA, T. și HIKI, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **63**, nr. 1, ian. 1990, p. 126.

E.B.

**Procesul de activare a catalizatorului zeolitic CuY observată prin măsurători TPR și EXAFTS.** Au fost urmărite modificările de structură la speciile de cupru în zeolitul Y supus unei reduceri cu temperatură programată (TPR = temperature-programmed reduction). Urmărirea s-a efectuat prin măsurători ale structurii fine, extinse, la absorbția de raze X (EXAFTS = extended X-ray absorbtion fine structure), adică s-a efectuat caracterizarea zeolitului Cu, activat printr-un tratament consecutiv de reducere-reoxidare, prin măsurători EXAFTS la fiecare etapă de tratament în cursul procesului TPR. Din spectrele TRP rezultă clar formarea unor specii active în cursul tratamentului de reducere-reoxidare. Din datele EXAFTS se consideră că, la o temperatură suficient de joasă, aceste specii active sînt reduse direct la Cu metalic, în timp ce, la temperaturi mai ridicate, ionii inițiali $Cu^{2+}$ sînt reduși în două etape, intermediar formîndu-se ioni $Cu^{+}$. Se consideră că speciile active sînt mici clustere de CuO cu cîțiva atomi de Cu.

TANABE, S. și MATSUMOTO H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **63**, nr. 1, ian. 1990 p. 192.

E.B.

**Studii cu privire la aciditatea și conductibilitatea ionică a unor heteropolicompuși pe suport de silice. I. Deshidratarea alcoolului *t*-butilic pe catalizatori din eteropolicompuși.** Unii eteropoliacizi (EPA) sînt catalizatori buni pentru hidratarea și deshidrogenarea unor compuși organici. Autorii au investigat deshidratarea alcoolului *t*-butic (ATB), gazos și lichid, în prezență de EPA pe suport, pe baza activității și energiei de activare a reacției de deshidratare. Drept catalizatori s-au folosit acidul 12-fosfomolibdenic și 12-fosfowolframic, precum și unele săruri ale acestora, iar drept suporturi — diferite calități de silice (AEROSIL 200, OX50, 300 și 380). Pe baza comportării la adsorbția apei la suprafața catalizatorului, se consideră că deshidratarea la ATB lichid urmează un mecanism de tip Langmuir-Hinshelwood. Modificarea activității catalitice cu cantitatea de eteropolicompus (EPC) pe suport de silice sugerează că deshidratarea la ATB se produce după un mecanism pseudo-lichid, în care cîteva straturi de EPC pe suport iau parte la reacție. Grosimea straturilor este considerată faza pseudo-lichidă și ea depinde de tipul de EPC pe suport. Deshidratarea la ATB gazos se produce diferit, și anume: ea este de ordinul zero și urmează un mecanism la suprafața exterioară, în care eficient este numai stratul exterior de EPC. La deshidratarea de ATB gazos folosind AEP și sărurile sale de potasiu, ordinul pentru activitate în raport cu substituția ionilor de hidrogen din AEP poate fi interpretat în termeni de aciditate. La deshidratarea de ATB lichid, însă, activitatea nu este în concordanță cu ordinul de aciditate. Se consideră că activitatea extrem de scăzută la EPA este datorită adsorbției de apă la suprafața catalizatorului. În privința speciilor formate la înlocuirea ionilor de hidrogen din $H_3PMo_{12}O_{40}$ cu ioni de potasiu, s-a constatat că se formează numai o specie, anume $K_3PMo_{12}O_{40}$, în timp ce $H_3PMo_{12}O_{40}$ crește epitaxial la suprafață. (Speciile de com-

poziție $K_2HPMo_{12}O_{40}$ și $KH_2PMo_{12}O_{40}$ sînt considerate amestecuri de $H_3PMo_{12}O_{40}$ și $K_3PMo_{12}O_{40}$.)

OHTSUKA, R., MORIOKA, Y. și KOBAYASHI, J., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 10, 1990, p. 3 195.

E.B.

**Influența unui adaos de 1,2-dicloretan asupra reacției de oxidare a etilenei la oxid de etilenă în prezența catalizatorului de argint.** S-a experimentat un procedeu continuu de oxidare a etenei la oxid de etenă catalizată de argint (10% Ag depus pe inele din α-alumină), cu adaos de 1,2-dicloretan(*I*) ca inhibitor al reacției. Se redă schema instalației. S-a găsit că energia de activare a procesului de desorbție a *I* de pe suprafața catalizatorului la temperaturi de peste 220°C este de aproximativ 257 kJ/mol, iar sub 220°C — în jur de 38 kJ/mol. Aceste date sînt valabile pentru un catalizator preparat în anumite condiții; la modificarea acestora se modifică și intervalul de temperatură în care se schimbă caracterul reacției dintre inhibitor și catalizator. Din rezultatele obținute s-a tras concluzia că există două tipuri de centre active în catalizatorul folosit, care determină viteza reacțiilor studiate.

TOMASZEK, B., WASILEWSKI, J., KROGULECKI, A. și KRZYSZTOFIK, P., Przem. Chem., **68**, nr. 11, nov. 1989, p. 503.

T.A.

**Catalizatori de nichel pentru reformare autotermă cu vapori a metanului.** S-au studiat două tipuri de catalizatori pe bază de Ni: Catalizatorul A, obținut prin impregnare, depus pe un suport de alumină cu o suprafață specifică redusă, și catalizatorul B, realizat prin amestecare cu un ciment pe bază de alumină. Catalizatorul A se folosește sub formă de inele Raschig de 19×19×8 mm și se utilizează în industria azotului din Polonia, iar catalizatorul B, de asemenea, sub formă de inele Raschig dar de dimensiunile 16×16×6 mm, se utilizează în industria azotului din alte țări. Din experimentarea efectuată cu o serie de probe de catalizatori proaspeți și după o perioadă de exploatare, experimentare ce a constat din determinarea conținutului de NiO și de $SiO_2$, a rezistenței mecanice, rezistenței față de modificări bruște de temperatură, a porozității, a suprafeței totale și suprafeței active ca și a activității probelor de catalizator în reacția de conversie a metanului cu vapori de apă, s-a constatat că în timpul exploatării în reactoare autoterme industriale au loc modificări considerabile ale catalizatorilor de ambele tipuri, catalizatorul A fiind totuși mai stabil, mai ales în privința proprietăților mecanice. S-a efectuat o analiză a parametrilor de lucru ai reactorului autoterm în funcție de activitatea catalizatorului cu ilustrarea grafică a rezultatelor.

GOLEBIOWSKI, A., STOLECKI, K., KUSMIEROWSKA, A., LEWANDOWSKI, T. și GIRYN, K., Przem. Chem. **68**, nr. 11, nov. 1989, p. 496

T.A.

**Influența temperaturii de oxidare și de reducere asupra activității catalizatorilor de Pd și Pt.** S-a cercetat influența temperaturii la care s-au realizat operațiile de reducere și oxidare în procesul de preparare a catalizatorilor de Pd și Pt depuși prin impregnare pe suporturi din alumină, MgO sau zeolit, asupra activității catalitice a acestora. Suporturile au diferit prin structura poroasă și prin conținutul de impurități, în special de sulf și clor. Activitatea catalitică s-a testat prin metoda dinamică, în reacția de hidrogenare a benzenului la ciclohexan și de hidrogenoliză a etanului din care a rezultat metanul. S-a constatat că ridicarea temperaturii de reducere a catalizatorilor de la 300 la 500°C provoacă micșorarea activității acestora; acest fenomen nu se datorește sintetizării metalelor respective ci, probabil, otrăvirii centrelor active cu combinații ale sulfului, provenite din suport. Prin oxidare la temperaturi de peste 300°C catalizatorii pot fi regenerați. S-a făcut și un studiu preliminar privind influența temperaturilor de reducere și oxidare asupra activității catalizatorilor negru de Pd și de Pt.

KARSKI, S., Przem. Chem., **68**, nr. 12, dec. 1989, p. 539.

T.A.

**Caracterizarea centrelor active catalitic la catalizatorii din oxizi micști Bi/Mo pentru amoxidarea propenei.** Decisiv pentru dezvoltarea procedeului de obținere industrială a acrilonitrilului prin amoxidarea propenei — care a înlocuit procedeul clasic prin vinilarea acidului cianhidric — a foit descoperirea, în anii '60, a catalizatorilor din oxizi micști Bi/Mo. La acest proces, pe primul plan al intereselor stau probleme legate de: corelațiile între mecanismul și selectivitatea amoxidării; influența compoziției și structurii fazelor catalizatorilor din oxizi micști Bi/Mo asupra selectivității și activității; proprietățile și structura centrelor active ale catalizatorilor. Cu ajutorul unui reactor cromatografic cu pulsații, autorii au studiat reductibilitatea catalizatorilor din oxizi micști de Bi/Mo de către propenă și amestecuri de propenă-$NH_3$. Totodată s-a urmărit selectivitatea pentru acroleină și acrilonitril în funcție de gradul de funcționalizare a $NH_3$ pe suprafața catalizatorului. Rezultatele experimentale au condus la concluziile: centrele active ale catalizatorilor oxidici folosiți la amoxidarea propenei la acrilonitril sînt cationi diiminomolibdenici; ele sînt formate prin reacția dintre $NH_3$ și cationi dioxomolibdenici; această reacție este determinantă de viteză pentru amoxidarea propenei. Raportul selectivităților față de acrilonitril și acroleină este determinat de cîtul dintre vitezele reacțiilor de formare ale acestor produse. Ținînd seama că raportul dintre selectivități este determinat atît de cîtul dintre constantele de viteză cît și de cel dintre presiunile parțiale ale propenei și amoniacului, se fac diferite considerații cu privire la împiedicarea formării acroleinei ajungîndu-se la concluzia, confirmată în tehnică, și anume că, amoxidarea poate fi realizată industrial numai în reactoare cu pat fluidizat.

KRIPYLO, P., ADJALIAN, S. și KIESSER, H., Chem. Tech. (Leipzig) **41**, nr. 11, nov. 1989, p. 478.

E.B.

**Activitatea catalizatorilor Mo-Bi modificați în reacția de dehidrogenare oxidativă a etilenbenzenului.** Catalizatorii Mo-Bi s-au modificat prin înlocuirea parțială a bismutului din catalizator cu diferite cantități de Fe, Cr sau Fe + Ni și s-a cercetat activitatea lor în reacția de sinteză a stirenului prin dehidrogenare oxidativă a etilenbenzenului la temperatura de 772 sau 823 K. Este redată schema instalației de laborator folosită pentru cercetare. S-a constatat că modificarea catalizatorilor discutați cu Fe și Cr duce la obținerea unor catalizatori activi: dintre catalizatorii No-Bi-Cr, activitatea maximă o manifestă catalizatorul în care Bi este înlocuit cu Cr în proporție de 70%, iar dintre catalizatorii Mo-Bi-Fe, cel mai activ este acela în care 90% din Bi s-a înlocuit cu Fe. Rezultatele cele mai bune în ce privește selectivitatea reacției studiate s-au obținut cu catalizatorul modificat prin înlocuirea a 50% din Bi cu cantități egale de Fe și Ni.

OGONOWSKI, J., Przem. Chem. **68**, nr. 12 dec. 1989, p. 541.

T.A.

**Producerea electrochimică a cristalelor active de catalizator de argint.** Cristale de argint s-au preparat prin electroliza unor soluții de concentrații variabile de $AgNO_3$ și $HNO_3$, la temperatura camerei, folosind curent de tensiune 6 V și o densitate de curent variabilă. Cristalele formate s-au folosit drept catalizator în reacția de oxidare a metanolului la formaldehidă, la scară de laborator, într-un reactor adiabatic din cuarț, la cca 670 K. În funcție de condițiile de electroliză au rezultat cristale de trei tipuri, după structură și repartiția dimensiunilor acestora; ele nu au diferit însă cu privire la activitatea catalitică dacă se consideră randamentul drept criteriu de bază al reacției. În același timp s-a constatat că, în cazul catalizatorului din cristale mai fine, crește gradul de conversie, dar scade selectivitatea oxidării metanolului. Pentru prepararea catalizatorului de argint activ, electroliza $AgNO_3$ se poate efectua într-un interval larg de parametri.

SZUSTAKOWSKI, M. și BARON, J. Przem. Chem., **68**, nr. 11, nov. 1989, p. 499.

T.A.

## CHIMIE ANALITICĂ

**Determinarea concentrației de vapori ai solvenților inflamabili cu conținut de tetracloretilenă.** Deoarece în practică se întîlnesc frecvent situații cînd este necesar să se determine concentrațiile de vapori ai solvenților inflamabili în prezența de vapori de tetracloretilenă (TE) — un încetinitor al reacției de ardere —, s-a investigat influența TE asupra funcționării dispozitivului pentru analiză de tip Metrex-DH, care funcționează după principiul arderii catalizate. Experimentarea efectuată a demonstrat că dispozitivul indicat poate fi folosit pentru controlul continuu al concentrației vaporilor unui amestec de solvenți inflamabili proveniți de la produsul Chemopren diluat cu TE. Deși prezența TE reduce mărimea semnalului dat de senzor cu 58%, mărimea acestuia este suficientă pentru a asigura funcționarea normală a tuturor circuitelor aparatului. Calibrarea aparatului se face cu amestecuri ce conțin și TE. Se obțin rezultate reproductibile, iar eroarea determinării este sub 2%; prezența TE nu influențează activitatea catalizatorului. S-a găsit de asemenea, că în cazul amestecurilor de hidrocarburi saturate individuale cu TE se obține un semnal redus cu pînă la 85%, ceea ce nu mai permite utilizarea aparaturii menționate.

KADLEC, K., MELISEK, M. și HOUDEK, F., Chem. Prum. 39, nr. 11, nov. 1989, p. 592.

T.A.

**Determinarea sensibilă și selectivă a paladiului(II) bazată pe formarea unui complex ternar cu floxină și tiamină.** În lucrări anterioare, autorii au stabilit determinarea unor compuși organici folosind un sistem de complex ternar $[RML]$, unde $[R]$, $[M]$ și $[L]$ reprezintă, respectiv, un colorant organic, un ion de metal și un compus organic. Constatînd că numai paladiul (II) s-a dovedit eficient dintre ionii de metale testate, s-a urmărit stabilirea unei metode de determinare, sensibilă și selectivă, a paladiului (II) prin selectarea adecvată a lui $[R]$ și/sau $[L]$. Studiindu-se reacțiile de culoare ale paladiului (II), bazate pe formarea unui nou tip de complex ternar, cele mai bune rezultate pentru determinarea paladiului (II) au fost realizate cu un colorant de fluoresceină (fl), anume 2,4,5,7-tetrabrom-3'4'5'6'-tetraclor-fl (floxina), ca $[R]$, și tiamina, ca $[L]$. Metoda propusă nu necesită o procedură de extracție. Absorbtivitatea molară aparentă a fost $1{,}02 \cdot 10^6$ $dm^3 mol^{-1}$ $cm^{-1}$, la 565 nm. Dintre ionii de metale testate, interferează numai aurul (III). În complexul ternar, raportul paladiu (II) față de tiamină și raportul (paladiu(II)/tiamină) față de floxină au fost 1:2, respectiv 1:1, după cum rezultă din determinările efectuate după metoda Job a variației continue. Metoda propusă a fost aplicată la determinările paladiului (II) în paladiu-azbest și paladiu-carbon, rezultatele fiind în concordanță cu cele obținute prin alte metode (metoda cu KI, metoda cu tiocetona Michler, ICP-AES), Sensibilitatea poate fi intensificată cu circa 20 de ori față de spectrofotometrie și/sau fluorimetrie prin combinare cu o tehnică de preconcentrare pe un filtru din membrană. Se sugerează că adunarea agregatului pe filtrul din membrană depinde de mărimea moleculelor. (Este probabil că un număr redus de molecule de floxină se asociază cu complexul ternar formînd agregate voluminoase. Colectarea agregatelor pe filtru depinde și de adsorbtivitatea membranei, respectiv de structura acesteia.

FUJITA, Y., MORI, I., TOYODA, M., NAKAHASHI, Y., KATO, K. și NAKAMURA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, nr. 10, 1989, p. 3 260.

E.B.

**Determinarea prin extracție și spectrofotometrie a bismutului (III) cu iodură și amidine.** În lucrări anterioare, autorii au folosit amidine la terminarea prin extracție și spectrofotometrie a Sb (III) și Au (III) ca halogenocomplecși terneri. În prezentul studiu, ei au folosit N, N'-difenilbenzamidina și 10 derivați ai acesteia pentru determinarea prin extracție și spectrofometrie a unor cantități de micrograme de Bi(III) în prezență de ioni iodură. S-a lucrat în soluții apoase și soluții de diferiți solvenți organici, dintre care cel mai eficient s-a dovedit a fi cloroformul. Valoarea adsorbtivității molare în soluție apoasă s-a dovedit a fi 8500 $l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$ iar cea a iodocomplecșilor testați în cloroform se găsește în domeniul $(0{,}84-1{,}35) \cdot 10^4$ $l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$. Pentru studii detaliate s-a ales, ca fiind cea mai sensibilă amidină, N-(2-metilfenil)-N'-fenilbenzamidina (sub formă de clorhidrat). Limita de dedectare a Bi(III) cu această metodă este 0,2 $\mu g\ Bi/cm^3$. Prezența diferiților ioni străini, asociați în mod uzual cu Bi (Cu, Ni, Co, Mn, Cr, Zn, Hg, Ti, Zr, Mo, W, V, Al, Sb etc.) nu interferează. Metoda propusă a fost aplicată pentru recuperarea metalului din probe de soluri și galene.

GHOSH, A., PATEL, K. S. și MISHRA, R. K., Bull. Chem. Soc. Jpn. 62, nr. 11, 1989, p. 3 675.

E.B.

**Determinarea aluminiului în preparate farmaceutice, prin cromatografie în fază gazoasă.** Metoda de cromatografie în fază gazoasă se bazează pe o reacție de complexare a aluminiului și trifluoracetonei: $Al^3 + 3Htfa \rightleftarrows Al(tfa)_3 + 3H^+$. Trifluoracetilacetonatul de aluminiu este un compus chelat cu o toxicitate foarte redusă. Cromatograma obținută utilizînd *m*-dihidrobenzen, ca standard intern, pune în evidență o formă bună a picului relativ al complexului. Eficiența extracției complexului $Al(tfa)_3$ este influențată de *p*H-ul soluției apoase, concentrația de Htfa în faza organică și de timpul de extracție (*p*H-ul optim, conform datelor din literatură, este de 5,2. Metoda propusă este ideală pentru dozarea aluminiului în formulările farmaceutice în intervalul de concentrații de 0,2—0,16 mg/ml de Al, cu o bună precizie (RSD(%): 0,79—0,89) și acurateție (recuperare(%): 99,93—100,22), fiind potrivită pentru controlul de calitate al tipizatelor comerciale.

NOBILE, L., RAGGI, M. A., Boll. Chim. Farm., 128, nr. 5, 1989, p. 168.

M.M

**Analiza și prelucrarea uleiului de terebentină sulfitic. I. Cercetarea uleiului de terebentină sulfitic cu ajutorul cromatografiei capilare de gaze și a cuplării cromatografice de gaze — spectroscopie de masă.** Unul din procedeele aplicate pentru obținerea celulozei este dezagregarea lemnului cu o soluție de sulfit acid de calciu (procedeul cu bisulfit). Gazele reziduale obținute cu un conținut de $SO_2$, sînt răcite. Rezultă un condensat cu conținut de $SO_2$ peste care plutește cimolul brut, respectiv uleiul de terebentină sulfitic. Denumirea de cimol brut (sau cimen brut) se datorește componentei sale principale *p*-cimenul. Compoziția uleiului de terebentină este foarte complexă. Autorii au analizat compoziția unui asemenea ulei, provenit din lemn de molid, folosind în acest scop ca metode analitice cromatografia capilară de gaze cuplată cu spectroscopia de masă. Informații complete cu privire la compoziția uleiului de terebentină au fost obținute cu ajutorul unor procedee precromatografice, cromatografiei pe coloană, spectroscopiei în IR și distilării în vid. Au putut fi identificate 88 de componente, dintre care mai predominante sînt: *p*-cimen, alcooli și cetone terpenice biciclice din grupa bornanului (70%); sescviterpene ($C_{15}H_{24}$), inclusiv azulene ($C_{15}H_{18}$) (5%); diterpene ($C_{20}H_{32}$) (10%); produse de reducere (alcooli, aldehide) ale acizilor rezinici, esteri ai unor acizi grași ai lemnului cu alcooli monoterpenici (4%).

PÖRSCHMANN, J., GÖRIG, A., HERZSCHUH, R., WETTENGEL, R. și GÜNTHER, K., Chem. Tech. (Leipzig), 42, nr. 1, 1990, p. 27.

E.B.

**Determinarea acetatului de 2-butoxietil în dispersiile apoase de copolimeri acrilici.** S-a elaborat o metodă de determinare a acetatului de 2-butoxietil (BEA) în suspensii apoase de copolimeri de acrilat de butil stiren și acid acrilic cu aplicarea tehnicii de analiză dinamică „headspace" cu concentrarea coalescentului într-o coloană de adsorbție umplută cu Tenax GC de 30/60 mesh și suprafață specifică de 33 $m^2/g$. Urmează desorbția termică, iar apoi determinarea prin cromatografie de gaze. Sînt prezentate rezultatele a 18 determinări de BEA în dispersii apoase model la concentrații de 0,1, 0,04 și 0,01% găsindu-se eroarea medie relativă de 3,3, 4,7 și, respectiv, 9,8%, ceea ce se consideră acceptabil pentru scopuri tehnice, avînd în vedere că sistemele investi-

**Izolarea ceriului dintr-un amestec de oxalaţi ai pămînturilor rare prin descompunere termică.** Într-un reactor cu strat fluidizat, cu diametrul interior de 85 mm şi înălţimea de 500 mm, s-a experimentat, la temperaturile de 415, 455 şi 500°C (±5°C), descompunerea unui concentrat de oxalaţi ai pămînturilor rare introdus într-un strat fluidizat de material inert, de ex. nisip. S-a realizat conversia oxalaţilor de peste 96%, iar fluidizarea cu ajutorul aerului sau a unui gaz cu un conţinut de 50% $O_2$ permite obţinerea ceriului preponderent sub formă de $CeO_2$. Se recomandă efectuarea descompunerii termice în două trepte: uscarea concentratului de oxalaţi, iar apoi descompunerea propriu-zisă, la 450—500°C a materialului introdus prin metoda pneumatică în stratul fluidizat. În aceste condiţii are loc şi descompunerea termică a fluorurilor cu degajare de HF şi $SiF_4$, ceea ce impune măsuri de combatere a coroziunii metalelor şi sticlei folosite pentru construirea aparaturii.

SVOBODA, K., BEJROVA, V. HARTMAN. M., JAKUBEC, K. şi VILIMEC, J., Chem. Prum., **39**, nr. 12, dec. 1989, p. 643.

T.A.

**Cinetica descompunerii dolomitei cu acid azotic.** S-a studiat cinetica descompunerii dolomitei cu un conţinut de 43,7% $MgCO_3$, 55,5% $CaCO_3$ şi 0,8% impurităţi insolubile în $HNO_3$. S-a folosit acid azotic cu concentraţia cuprinsă în limitele de la 0,07 la 65% în greutate şi diferite fracţiuni granulometrice de dolomită între 4 şi 25 mm, cu un conţinut iniţial de azotat pînă la 32,5%. Este redată schema instalaţiei de laborator. S-a găsit că pentru calculele de inginerie, cinetica de descompunere a dolomitei poate fi descrisă aproximativ printr-o ecuaţie diferenţială de gradul 1, care se redă. Viteza de descompunere este proporţională cu suprafaţa specifică a dolomitei şi cu concentraţia acidului. Azotaţii rezultaţi reduc viteza de descompunere, mai ales în domeniul de concentraţii ridicate ale acidului.

VYBORNY, J. şi MADRON, F., Chem. Prum. **39**, nr. 12, dec. 1989, p. 650.

T.A.

## CHIMIE ORGANICĂ

**Hidrogenarea hidrocarburilor aromatice pe catalizatori de tip Ziegler.** La scară de laborator s-a cercetat hidrogenarea toluenului şi a hidrocarburilor aromatice condensate: naftalină, 1-metilnaftalină, antracen şi fenantren în prezenţa catalizatorilor de tip Ziegler. Aceştia s-au preparat prin reacţia acetoacetaţilor sau carbonililor de metale ca fierul, nichelul, cobaltul, cromul, manganul, molibdenul şi wolframul cu compuşi organici ai aluminiului. Hidrogenarea s-a făcut cu $H_2$, la 130—230°C şi 6,0—10,0 MPa. S-a constatat că activitatea catalizatorilor cercetaţi în hidrogenarea hidrocarburilor aromatice depinde de natura metalului de tranziţie folosit şi este favorizată de sisteme bimetalice; prezenţa de apă are de asemenea, o influenţă favorabilă. Produsele de reacţie au fost analizate prin cromatografie de gaze şi spectrografie de masă. Toluenul s-a hidrogenat la metilciclohexan, naftalina la tetralina, *cis*- şi *trans*-decalină, 1-metilnaftalina la un amestec de 1-metil-1,2,3,4- şi -5,6,7,8-tetralină, antracenul la un amestec de doi izomeri octahidro. Pentru hidrogenarea fenantrenului s-a încercat un catalizator pe bază de nichel, care nu a fost activ: hidrogenarea nu a avut loc.

PASYNKIEWICZ, S. şi JANKOWSKI, J., Przem. Chem., **68**, nr. 10, 1989, p. 450.

T.A.

**Influenţa naturii solventului asupra desfăşurării reacţiei de reducere catalitică a *o*-clornitrobenzenului.** Rezultatele cercetărilor privind influenţa naturii solventului asupra reacţiei de sinteză a *o*-cloranilinei prin hidrogenarea catalitică a *o*-clornitrobenzenului pe catalizator 5% Pd—Ni/C (cu 70% Pd şi 30% Ni) au dus la concluzia că natura solventului are o influenţă esenţială asupra activităţii şi selectivităţii catalizatorului. Cele mai bune rezultate s-au obţinut folosind ca solvent metanolul. În alţi solvenţi, activitatea catalizatorului scade în ordinea: 1-butanol, 2-propanol, *o*-cloranilină, 1-propanol, etanol. Utilizarea ca solvent a etanolului, 1-propanolului sau a *o*-cloranilinei îmbunătăţeşte selectivitatea reacţiei studiate. În cazul utilizării alcoolului ca solvent, catalizatorul poate fi folosit în mod repetat fără a necesita regenerare. Folosirea *o*-cloranilinei ca solvent favorizează dezactivarea catalizatorului.

KAZMIERCZAK, A., GEBAUER, D., FALAK, B. şi PARYJCZAK, T. Przem. Chem., **68**, nr. 10, 1989, p. 456.

T.A.

**Sintezele şi structurile unor indolo [6, 7-g] indoli, un nou sistem eteroaromatic.** În vederea cunoaşterii proprietăţilor unor naftaline peri-substituite cu inele eteroatomice, autorii au sintetizat în lucrări anterioare noi 1,1'-(1,8-naftilen)-bis(1H-1,2,3-triazoli), care au inele triazolice în poziţiile 1 şi 8 în inelul naftalinic. În aceşti compuşi, inelul naftalinic este puternic distorsat din cauza repulsiei sterice între cele două inele triazolice. În prezentul articol se descrie formarea unor noi compuşi dintr-un sistem eteroaromatic, anume indolo [6,7-g] indoli, (2), prin fotoliza în metanol a unor 1,1,-(1,8-naftillen)-bis(1H-1,2,3-triazoli) *(1)*. Asupra acestor compuşi au fost efectuate studii structurale prin analize spectroscopice şi cristalografie cu raze X. Proprietăţile lor spectrale au fost comparate cu cele ale benz(g)indolilor *(4)* obţinuţi prin fotoliza 1-(1-naftil)-1H-1,2,3-triazolilor *(3)*. Spectrele $^1H$ RMN şi în IR ale compuşilor *2* şi *4* au relevat existenţa unei puternice legături de hidrogen intramoleculare în compusul *2*. Tot prin iradierea unei soluţii metanolice a unui derivat al lui *1* s-a obţinut 1H,1OH-indolo [6,7-g]indol-2, 3, 8, 9-tetracarboxilatul de tetraetil, *2a*, prin eliminarea moleculelor de azot din două inele triazolice şi ciclizarea în direcţia inelului naftalinic. Analiza cristalografică cu raze X arată că molecula acestui compus prezintă o simetrie rotaţională dublă şi că reţeaua ei este distorsionată din cauza unei suprarepulsii sterice.

NAGAWA, Y., GOTO, M., HONDA, K. şi NAKANISHI, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 10, 1989, p. 3 109.

E.B.

**Derivaţi heterociclici de 2-oxabiciclo [3,3,0] octan.** În cadrul cercetării pe scară largă în domeniul dezvoltării de medicamente antiinflamatoare şi/sau antiulceroase s-au preparat o serie de derivaţi heterociclici de 2-oxabiciclo [3,3,0]octan utilizînd ca bază (1SR; 5RS; 6SR, 7RS) — hidroxi-6-hidroximetil-2-oxo-2-oxabiciclo [3,3,0]octan. În plus se prezintă prepararea unui reactiv ca Bredereck, utilizat pe larg în funcţionalizarea unei grupări enaminice în atomul de carbon localizat în poziţia α la a grupare cian. Jumătatea cian-enamină se pare a fi foarte interesantă în privinţa sintezei unor cicluri heterociclice (piridinic, izoxazolic, pirazolic). Se descrie, de asemenea, ciclizarea A. Michael a unui intermediar hidroxialchenic obţinut prin reacţia Wittig-Emmons a unui lactol cu un fosfonat potrivit, derivat de la jumătatea furanică şi se analizează datele obţinute prin spectrul RMN, spectrul în IR şi spectrul de masă.

PASSAROTTI, C., BANDI, G. I., VALENTI, M. DAL. BO, L., Boll. Chim. Farm., **128**, nr. 5, 1989, p. 163.

M.M.

**Tautomeria ciclu-catenă a 1,3-oxazolidinelor obţinute din norefedrină şi din norpseudoefedrină.** Din reacţia norefedrinei (NE) şi norpseudoefedrinei (NPE) cu aldehide aromatice $XC_6H_4CHO$, la temperatura camerei, rezultă cantitativ, în decurs de cîteva ore, 2-aril-4-metil-5-fenil-1,3-oxazolidinele corespunzătoare. S-au obţinut compuşii în care X = *p*—$NO_2$, *p*-CN, *m*-$CF_3$, *m*-Br, *m*-Cl, *p*-Cl, H, *m*-$CH_3$, *p*-$CH_3$, *p*-$OCH_3$ şi *p*-$N(CH_3)_2$. Analiza spectrelor $^1H$-RMN a demonstrat că în toate cazurile se formează un amestec tautomer din trei componente: azina cu catenă lineară şi cele două forme ciclice care diferă prin configuraţia C2. Analiza cantitativă a spectrelor a arătat că echilibrul inel-catenă, cu constante de echilibru *Kx*, este descris de ecuaţia log $Kx = \rho^+ +$ + log *Kx* = H în care ρ = 0,54 ± 0,02 (NE) şi 0,53 ± 0,0'' (NPE), iar log *KH* = 0,36 ± 0,02 şi, respectiv, 0,34 ± 0,02. Experimental s-a determinat că stabilirea echilibrului este

relativ mai înceată decît în cazul sistemelor catenă-ciclu formate din două componente. Între stereoselectivitatea închiderii de ciclu şi constantele Hammett $\sigma^+$ s-a constatat cu o corelaţie bună existenţa unei dependenţe lineare.

FÜLÖP, F., BERNATH, G., MATTINEN, J. şi PIHLAJA, K., Magy. Kém. Folyoirat, 95, nr. 9, 1989, p. 399.

I.A.

**Procese de relaxare în poliuretani cu ramificaţii laterale în macromoleculă.** S-a experimentat influenţa introducerii unor grupări polare scurte, şi anume a unor grupări laterale metilenformoxi, în reţeaua macromoleculară a poliuretanilor (PU), sintetizaţi din poliizocianaţi şi un amestec de monogliceride ale acizilor graşi inferiori, hexandiol-1,6 şi alte produse ce conţin grupe hidroxil — ca Laprol-805 şi Lapramol-294. Proprietăţile visco-elastice şi fizico-mecanice ale materialelor rezultate s-au testat în intervalul de temperatură 80—400 K avînd în vedere mai ales urmărirea comportării acestora la temperaturi scăzute. S-a constatat că introducerea în molecula PU a ramificărilor laterale menţionate are o influenţă pozitivă asupra proprietăţilor fizico-mecanice ale materialului din punctul de vedere al folosirii acestuia pentru tehnica criogenă, deoarece grupările respective favorizează o aranjare mai puţin compactă a macromoleculelor la temperaturi scăzute, ceea ce determină o mobilitate mai mare a grupărilor fenilen din polimer. Mărirea lungimii ramificărilor laterale blochează mobilitatea cinetică a grupărilor fenilen în domeniul criogen.

ALKSNIS, A., PEREPECKO, I., GRUZINS, I., ZELTINA, D., NIZEGORODOV, V. şi KUZMIN, V., Vestis (Riga), nr. 6, 1989, p. 723.

T.A.

**2,5-Diaril-1,3,2-dioxaborinani: O nouă serie de cristale lichide.** Dintre puţinele exemple de materiale cristaline lichide cunoscute, prezintă interes deosebit cele care conţin atomi de metale deoarece acestea par să aibă proprietăţi deosebite bazate pe încorporarea unor metale cu proprietăţi speciale electrice şi magnetice. În articol se descrie în detaliu sinteza unor 2,5-diaril-1,3,2-dioxaborinani, compuşi cristalini lichizi, care sînt construiţi din trei inele conţinînd inelul dioxaborinanic în structura principală. Ei au diverse grupe terminale şi formează faze mezomorfice într-un larg domeniu de temperaturi. Se discută influenţa grupelor terminale asupra proprietăţilor mezomorfice şi se face o comparaţie cu alte materiale cristaline lichide avînd structură similară.

MATSUBARA, H., SETO, K., TAHARA, T. şi TAKAHASSI, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, nr. 12, dec. 1989, p. 3 896.

E.B.

**Omocuplarea unor halogenuri de aril folosind un complex de nichel (II) şi zinc în prezenţă de $Et_4NI$. O metodă eficientă pentru sinteza unor biarili şi bipiridine.** Recent, autorii au publicat o omocuplare eficientă a unor halogenuri organice folosind un complex de nichel activ, generat in situ prin reducerea de $NiX_2(PPh_3)_2$ cu zinc, în prezenţă de $Et_4NI$. Acest complex activ de nichel este eficace pentru cuplarea unor halogenuri de aril, cu formarea unor biarili şi bipiridine, cu bune randamente. Catalizatorul poate fi preparat în THF, fără a se mai adăuga trifenilfosfină. Cuplarea are loc în condiţiile de reacţie. Metoda este simplă şi deschide calea de acces pentru o serie de biarili şi pipiridine. În afară de cuplarea brombenzenului, ea a fost aplicată pentru cuplările unor bromuri de aril, a unor halogenuri de aril avînd substituenţi în proziţia *p* şi/sau *m*, în poziţia *o*,a 2-halopiridinelor, a unor halochinoline etc.

IYODA, M., OTSUKA, H., SATO, K., NISATO, N. şi ODA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, nr. 1, ian. 1990, p. 80.

E.B.

**Sinteza N-naftilmetilenaminoftalimidelor şi comportarea lor faţă de reactanţi nucleofili.** În continuarea lucrărilor anterioare, autorul a sintetizat 1- şi 2-naftilmetilenaminoftalimide (I şi II) şi a studiat efectul steric exercitat de gruparea naftil asupra reactivităţii substanţelor rezultate faţă de agenţi nucleofili, ca de ex. reactivi Grignard sau amine. Compuşii I şi II s-au obţinut, cu randamente de 30%, prin refluxarea N-aminoftalimidei cu 1- sau 2-naftaldehidă în etanol. Ei au reacţionat în mod obişnuit cu bromura de fenilmagneziu sau clorura de benzilmagneziu rezultînd produse de adiţie 1,2 a halogenurii de arimagneziu la grupa carbonil. În cazul altor reactivi Grignard, cum ar fi bromurile de *m*-tolil-, *p*-tolil-*o*-metoxifenil-, *p*-metoxifenil- şi 1-naftilmagneziu,ca şi iodura de etilmagneziu, s-au obţinut 4-arilftalaz-1(2H)-one, formate prin scindarea şi ciclizarea produselor de adiţie 1,2. Pe baza acestor date se consideră că bazicitatea reactivilor Grignard joacă un rol important în desfăşurarea reacţiei cu I şi II. S-a efectuat şi reacţia dintre I şi II cu o serie de amine; de ex., în cazul $RNH_2$, unde R = *n*-butil şi benzil, produsele formate s-au identificat ca fiind N,N'-di-R-ftalamide.

KANDILE, N. G., Acta Chim. Hung., 126, nr. 4, iul.-aug. 1989, p. 533.

I.A.

**8-Amino-4-aril-2-metil-1,2,3,4-tetrahidroizochinoline: reacţiile grupei amino prin intermediul sărurilor sale de diazoniu. Sinteza şi activitatea biologică a unor noi 4-aril-2-metiltetrahidroizochinolinelor 8-substituite.** S-au sintetizat unii derivaţi noi, substituiţi în poziţia 8, ai 4-aril-2-metil-1,2,3,4-tetrahidroizochinolinei (*I*) prin diazotarea 8-amino-*I* şi înlocuirea grupei diazo formate cu alte grupări. Astfel, s-a preparat şi s-a izolat, pornind de la 8-amino-*I*, bis(tetrafluoroboratul) de diazoniu corespunzător, în care aril = fenil sau *p*-clorfenil; prin încălzirea acestor săruri la 130°C, urmată de tratare cu acid maleic, s-au obţinut maleaţii 8-fluor-*I* corespunzători. Prin tratarea bis(tetrafluoroboraţilor) de mai sus cu Cu şi $NaNO_2$ au rezultat 8-nitro-*I* corespunzători. Derivaţi ai *I* substituiţi în poziţia 8 cu grupele clor-, hidroxi- şi azido s-au sintetizat prin tratarea unor săruri de diazoniu obţinute din *I*, in situ, cu CuCl, soluţii alcaline şi, respectiv, cu $NaN_3$. Sărurile de diazoniu obţinute din *I* au fost de asemenea cuplate cu β-naftol şi β-naftilamină rezultînd 8-(2'-hidroxi-1'-naftilazo)- şi, respectiv, 8-(2'-amino-1'-naftilazo)-4-aril-2-melazo)- şi, respectiv, 8-(2'-amino-1'-naftilazo)-4-aril-2-metil-1,2,3,4-tetrahidroizochinoline. S-a testat activitatea dopaminomimetică şi antidepresivă a unora dintre combinaţiile noi obţinute; se expun unele considerente privind relaţia dintre activitatea biologică şi structura chimică pentru clasa de substanţe discutate.

ZARA-KACZIAN, E., DEÁK, G. şi GYÖRGY, L., Acta Chim. Hung., 126, nr. 4, iul.-aug. 1989, p. 573.

I.A,

**Sinteza benzizotiazolilor prin îngustarea oxidativă a ciclurilor de 2-aril-4H- şi 4-aril-2H-1,3-benztiazine.** 2-Fenil-4H-1,3-benztiazinele (*I*), eventual substituite în poziţiile 6 şi 7 cu grupe metoxi sau etoxi, la oxidarea cu $H_2O_2$ în acid acetic glacial suferă o deschidere a ciclului cu oxidarea imediată a tiofenolului substituit format intermediar, la disulfura corespunzătoare. Oxidarea compuşilor *I* cu $KMnO_4$ în acetonă dă un 4-oxo-derivat, care, oxidat cu acid perbenzoic, dă 1-S-oxidul (*II*) sau 1,1-S-dioxidul, în funcţie de raportul molar utilizat. Încercînd obţinerea acestor sulfoxizi cu $NaJO_4$ are loc o îngustare de ciclu şi se obţine 1-oxidul 1,2-benzizotiazol-3(2H)-onei corespunzătoare (*III*). Un reprezentant al compuşilor *III* a fost sintetizat şi pe o cale independentă. Obţinerea compuşilor *III* se explică prin formarea intermediară a unui S-oxid, în care are loc succesiv adiţie de apă la legătura C=N 2—3, deschiderea ciclului la un acid sulfenic şi eliminarea unei molecule de acid benzoic (AB). Mecanismul indicat este susţinut şi printr-o transformare analoagă a compusului II (derivatul nesubstituit). Oxidarea 4-aril-2H-1,3-benztiazinelor 6,7-disubstituite, efectuată pe 6 exemple, în care substituenţii în poziţiile 6, 7 sînt grupe metoxi sau etoxi cu diferite resturi aril în poziţia 4, cu acid peracetic (APA) sau cu $NaIO_4$ duce la obţinerea de 3-aril-1,2-benzizotiazoli, din care, prin oxidare cu APA, rezultă sulfonele corespunzătoare. Pentru acest caz se propune un mecanism analog cu cel de mai sus, cu diferenţa că se elimină cu AB ci acid formic, care a putut fi titrat. Structurile substanţelor noi au fost dovedite prin analiză elementară şi spectrele IR, $^1H$— şi $^{13}C$—RMN.

SZABÓ, J., SZÜCS, E., FODOR, L., KATÒCS, Á. şi BERNÁTH, G., Magy. Kém. Folyóirat, 95, nr. 11, nov. 1989, p. 455.

I.A,

**Fosfonaţi α-substituiţi; sinteza de mono- şi bisfosfonaţi din clorură de tetracloretilformimidă.** S-au sintetizat doi mono- şi doi bisfosfonaţi prin reacţia cu trietilfosfit a clorurii de tetracloretilformimidă ($CCl_3CHClN{=}CHCl$), obţinută cu un randament de 80—90% prin încălzirea aductului de cloralformimidă, cu $PCl_5$. Cei patru fosfonaţi noi obţinuţi au fost caracterizaţi prin spectre RMN. S-au determinat şi indicii de refracţie.

SCHNELL, M., GROSS, H. şi VOSTISELLA, B., Z. Chem. 29, nr. 11, nov. 1989, p. 405.

I.A.,

**O sinteză simplificată a bis(2,2-diclorvinil)cetonei.** Substanţa din titlu este o combinaţie dicarbonilică utilă în chimie organică preparativă. Această combinaţie se sintetizează de obicei printr-o metodă foarte laborioasă ce include cîteva faze de sinteză. Se descrie în detaliu o metodă simplificată de obţinere a substanţei menţionate: din eter etil-vinilic şi tetraclorură de carbon se obţine, sub acţiunea peroxidului de benzoil, eterul etil-(1,3,3,3-tetraclor)propilic, cu randament de 90,3%; acesta se tratează cu $CrO_3$ în acid sulfuric 20% rezultînd acidul 3,3 dicloracrilic (*I*), cu randament de 84,5%. În mod similar, din eterul izobutil vinilic s-a obţinut, cu randament de 93%, eterul izobutil-(1,3,3,3-tetraclor)-propilic (*II*) care a fost transformat în *I*. Acesta, fără purificare, s-a tratat cu un exces de clorură de tionil; prin distilare în vid, din amestecul de reacţie s-a izolat clorura acidului *I*, cu un randament de 68,5% faţă de *II*. Prin condensarea clorurii acide rezultate cu 1,1-dicloretilenă, catalizată de $AlCl_3$ în mediu de $CCl_4$, s-a obţinut bis(2,2-diclorvinil)-cetona dorită, cu randament de 86%.

SCHROTH, W., SCHMIEDL, D., JAHN, U. şi SPITZNER, R., Z. Chem. 29, nr. 11, nov. 1989, p. 419.

I.A.

**Polimerizarea oxidativă a 2,6-dimetilfenolului în amestecuri de solvenţi organici cu apă.** S-a experimentat la scară de laborator, într-o instalaţie discontinuă, obţinerea poli(2,6-dimetil-1,4-fenilenoxidului) (I) prin polimerizare oxidativă a 2,6-dimetilfenolului în mediu de solvenţi organici ca benzen, toluen, xilen sau hexan, emulsionaţi în apă. S-a constatat că I se obţine cu randamente ridicate şi grad de polimerizare suficient de mare cînd reacţia este catalizată de complexul ciclohexilamină/clorură cuprică. S-a studiat viteza de reacţie în funcţie de compoziţia amestecului de reacţie, concentraţia componentelor din complexul folosit drept catalizator şi temperatură. Viteza maximă de polimerizare s-a realizat la temperatura de 45—60°C şi raport ciclohexilamină: $CuCl_2$ = (6—10):1. Gradul de polimerizare descreşte cu creşterea conţinutului de fază organică şi cu creşterea temperaturii. Rezultatele obţinute arată că metoda poate prezenta interes practic.

VALA, J. şi KUCERA, M., Chem. Prum., 39, nr. 12, dec. 1989, p. 630.

T.A.

**Aldolizarea acetonei cu formaldehidă la 4-hidroxi-2-butanona. II.** S-a studiat sinteza 4-hidroxi-2-butanonei (I), produs intermediar în sinteza vitaminelor A şi E, prin aldolizarea acetonei cu formaldehidă (FA), în fază lichidă, fără catalizator. Temperatura de reacţie s-a variat în intervalul 140 — 250°C, iar concentraţia iniţială de FA — între 0,5 şi 2,7 mol/L. Raportul molar FA-acetonă a variat între 1:4 şi 1:25 găsindu-se că în domeniul cuprins între 1:9 şi 1:25 se realizează conversia FA de peste 90% şi randamentul de I în jur de 90% faţă de FA. Reacţia este selectivă găsindu-se **I** ca singurul produs al reacţiei. Pentru sinteză se pot folosi materii prime de puritate tehnică; acidul formic prezent în FA poate influenţa viteza de reacţie prin cataliza acidă pe care o exercită, iar în concentraţii peste $8 \cdot 10^{-3}$ mol/L poate provoca şi deshidratarea **I** la 3-buten-2-onă. Pe baza determinării vitezei de reacţie în funcţie de temperatură s-a calculat energia de activare a reacţiei de aldolizare E = (91 ± 2) kJ/mol. Rezultatele obţinute sînt superioare celor realizate la aldolizarea catalizată de baze.

SKODA, A., MRAVEC, D. şi ILAVSKY, J., Chem. Prum., 39, nr. 11, nov. 1989, p. 572.

T.A.

**Formarea 3-metilmorfolinei la aminarea reductivă a dietilenglicolului la morfolină.** Ca urmare a constatării prezenţei 3-metilmorfolinei (MM) în morfolina tehnică importată în Cehoslovacia din U.R.S.S. s-au întreprins cercetări de laborator pentru elucidarea acestui fenomen. Acestea au demonstrat că la sinteza morfolinei prin aminarea dietilenglicolului la 220°C, presiunea parţială de hidrogen 2 MPa, raport molar $NH_3$/glicol = 3:1, în fază gazoasă, în prezenţa unui catalizator de Ni, morfolina rezultată este impurificată cu MM, ceea ce s-a confirmat prin analiza cromatografică de gaze şi identificarea impurităţii discutate prin sinteza acesteia şi spectrele RMN. Mecanismul formării MM şi, implicit, al formării unei legături C—C, nu a fost încă elucidat. MM formează cu apă un amestec azeotrop, ceea ce poate servi pentru îndepărtarea acestuia din amestecul de reacţie.

PASEK, J., MRAZOVA, C., HOFMAN, J. şi VOLF, J., Chem. Prum. 39, nr. 10, oct. 1989, p. 535.

T.A.

**Prepararea verbenonei prin oxidarea α-pinenului. I.** În vederea accelerării procesului de oxidare a α-pinenului şi a utilizării mai eficiente a acestei materii prime din import Vest, pentru sinteza verbenonei şi a *trans*-verbenolului, folosiţi ca intermediari în obţinerea unor feromoni, s-au studiat posibilităţile de utilizare a diferiţilor catalizatori şi cocatalizatori Astfel, drept catalizatori s-au studiat palmitatul de cobalt şi complexul dipiridindibrom-cobalt, iar drept cocatalizatori, pentru ridicarea activităţii catalizatorilor — săruri de crom şi mangan; s-a cercetat şi utilizarea a diferiţi iniţiatori ai oxidării cu oxigen, şi anume a acidului peracetic, hidroperoxidului de cumen şi azo-bisizobutironitrilului. Se redă schema aparaturii folosite pentru oxidare. S-a realizat o conversie a pinenului de 64—75% şi selectivităţi pentru verbenonă şi *trans*-verbenol — de 0,29—0,24. Pinenul nereacţionat se poate recircula. Sînt date o serie de rezultate obţinute la oxidarea α-pinenului cu oxigen, la 60°C şi un timp de reacţie de 6 ore, cu diferiţi catalizatori, cocatalizatori şi iniţiatori.

KIZLINK, J., HRONEC, M., CVENGROSOVA, Z., HARUSTIAK, M. şi HAVSKY, J., Chem. Prum., 39, nr. 11, nov. 1989, p. 576.

T.A.

**Sinteza şi activitatea antivirală a derivaţilor tiosemicarbazonici ai piridazincarbaldehidelor şi alchilpiridazilcetonelor.** S-au sintetizat o serie de cele mai noi formil-, acetil- şi propionil-piridazintiosemicarbazone în care TSCN-4 este incorporat într-un sistem ciclic saturat şi s-a investigat potenţialul activităţii lor antiherpetice şi antivirale. Alegerea sistemului de 1,2-diazină ca jumătate eteroaromatică a rezultat din faptul că cei mai mulţi dintre derivaţii TSCs ai piridinei — cunoscuţi pînă în prezent — sînt foarte puţin solubili în apă, ceea ce limitează aplicarea lor. Respectivul studiu s-a efectuat şi pentru stabilirea relaţiilor dintre structură şi activitate ale tiosemicarbazonelor derivate de la compuşii N-heteroaromat-carbonilici. Piridazincarbaldehidele 6*a*—7*a*, de la care a pornit sinteza, s-au preparat de la 4-stirilpiridazină sau 3-hidroximetilpiridazină. Pentru un acces mai convenabil la aldehida 6*a* a avut loc reducerea esterului la hidrura de diizobutilaluminiu, disponibil cu randament de 60%, de la acidul 4-piridazincarboxilic, prin intermediul imidazolidei, pentru a permite obţinerea unui produs din atacarea reductivă la sistemul ciclic. Esterul etilic al unuia din derivaţi a fost obţinut prin reducerea etil-4-piridazincarboxilatului cu hidroborat de sodiu sau hidrură de aluminiu şi litiu.

EASMON, J., HEINISCH, G., HOLZER, W. şi ROSENWIRTH, B., Arzneim. Forsch./Drug Res., 39, nr. 10, oct. 1989, p. 96.

M.M

**Sinteza diclorhidratului de picumast.** Diclorhidratul de picumast s-a obţinut printr-o reacţie multifazică. Reacţia de închidere a ciclului dintre resorcină (*I*) şi 2-metilacetoacetat (*II*) în acid clorhidric conţinînd acid acetic a permis să se obţină 3-4-dimetil-7-hidroxi- cumarina (*III*). Aceasta a reacţionat în continuare în 2-butanol- în prezenţa carbonatului de potasiu cu 1-(4-clor-benzil)-4-(3-clorpropil) pipe-

razina (*VIII*). După filtrarea sărurilor anorganice, s-a adăugat acid clorhidric pentru a se obține diclorhidratul de picumast. Compusul *VIII* s-a obținut prin condensarea clorurii de 4-clorbenzil (*IV*) în alcool cu monoclorhidratul de piperazină (*V*). Rezultă 1-(4-clorbenzil piperazina (*VI*) care fiartă într-un solvent potrivit și în prezența trietilaminei, reacționează cu 1-brom-3-clorpropan (*VII*) formînd, cu randament, 1-(4-clorbenzil)-4-(3-clorpropil) piperazină (*VIII*).

WITTE, E. C., Arzneim. Forsch./Drug. Res., 39, nr. 10a, 1989, p. 1309
M.M.

## INGINERIE CHIMICĂ

**Programe Flow-Sheeting pentru simularea unor procese.** Programele Flow-Sheeting, în forma lor fundamentală, descriu rețeaua de fluxuri de materiale, fluxul de cantități, temperatura și presiunea și mărimile dependente, precum și fluxurile de energie care reprezintă o instalație industrială. Aparatele tehnologice reprezintă, în formă abstractă ca operațiuni unitare (Unit Operations), nodurile rețelei. Au fost dezvoltate trei metode matematice diferite pentru programe Flow-Sheeting. Prima metodă este o metodă modulară secvențial (sequentiell modular approach) în care fiecare operație unitară există sub forma unui subprogram. După cunoașterea parametrilor modelari și a fluxurilor de intrare, sînt calculate fluxurile de ieșire. A doua metodă este orientată ecuațional (ecuation oriented), în care un sistem de ecuații descrie fiecare unitate, legătura dintre diferitele unități și specificațiile de design, formînd împreună un sistem mare, neliniar, de ecuații pentru întreaga instalație. Prin a treia metodă, în două etape, se combină avantajele primelor două metode. În articol sînt discutate aceste trei metode, și în lumina avantajelor, dezavantajelor și dezvoltărilor. De asemenea sînt abordate diferite aspecte legate de optimizarea, integrarea și sinteza unor procese. Sînt date exemple de expertiză pentru diferite sinteze de procese. Se descrie integrarea diferitelor pachete de programe, cum este cuplarea unor programe Flow-Sheeting cu CAD (Computer Aided Design). Sînt discutate multiple șanse de dezvoltare în viitor a programelor, mai ales cele legate de dezvoltarea înregistrată în domeniul computerelor personale și a stațiunilor de lucru și în domeniul sistemelor de management cu bănci de date.

FUTTERER, E. și MUNSCH, M., Chem. Ing. Tech., 62, nr. 1, 1989, p.9.
E.B.

**Aplicarea unor procedee statistice de testare în domeniul tehnologiei de amestecare.** Eficiența unor amestecătoare și omogenitatea unor amestecuri de solide realizată după un anumit timp pot fi stabilite numai prin luare de probe și analizarea compoziției acestora. Pe baza rezultatelor de analize efectuate pe probe luate în locuri diferite nu se pot trage, însă, concluzii sigure, ci numai concluzii legate de o anumită probabilitate. În orice caz, trebuie presupus că procedeele de analiză sînt suficient de exacte ca erorile de analiză să fie mici în raport cu abaterile referitoare la compoziția probelor. Pe această bază se pot stabili procedee de testare statistice care să permită luarea unor decizii obiective, respectiv să se poată stabili dacă în amestecător a fost realizată omogenitatea cerută. În general, la testările referitoare la omogenitatea amestecurilor de solide, erorile sînt legate de două riscuri: unul se referă la refuzarea amestecării, deși omogenitatea corespunde cerințelor, celălalt se referă la acceptarea amestecării, deși omogenitatea nu este satisfăcătoare. Se arată în articol că pentru ambele tipuri de erori se pot aduce, însă, limitări, prin stabilirea volumului probelor și limitelor domeniului de acceptanță. Dacă nu trebuie luată o hotărîre cu privire la acceptarea sau respingerea unei amestecări, ci trebuie să se dea numai indicații cu privire la calitatea amestecării realizabile după nu anumit interval, atunci trebuie recurs la indicații cu privire la intervalele de confidență. Acest tip de apreciere a testelor este ilustrat printr-un exemplu practic.

RAASCH, J. și SOMMER, K., Chem. Ing. Tech., 62, nr. 1, 1989, p. 17.
E.B.

**Mărirea capacității instalațiilor cu site moleculare de purificare a gazelor naturale.** Gazele alimentare la instalațiile de lichefiere trebuie purificate pentru îndepărtarea dioxidului de carbon și vaporilor de apă care congelează și determină înfundarea sistemelor de lichefiere. Datele de performanță convențional folosite pentru proiectarea instalațiilor de adsorbție cu site moleculare sînt limitate. Cercetarea capacității de adsorbție reale a adsorbanților comerciali și elaborarea unui model matematic al proceselor de adsorbție și regenerare a permis aprecierea precisă a posibilităților instalației. Aplicarea rezultatelor cercetărilor au condus la mărirea capacității de prelucrare pentru prelucrarea unor gaze cu conținut de $CO_2$ de opt ori mai ridicat decît cel prevăzut prin proiect, fără a fi necesară mărirea numărului sau dimensiunii turnurilor de adsorbție.

CREED, M. R. și WEARING, K. R., Gas eng. management, 29, nr. 9, 1989, p. 270.
T.S.

**Metode pentru evaluarea stabilității la presiune a membranelor.** În aplicațiile industriale, membranele trebuie să prezinte o stabilitate bună și de durată față de comportarea lor la separare. În condiții reale, însă, membranele folosite pentru ultrafiltrare și osmoza inversă manifestă o micșorare a vitezei de trecere, cauzele fiind diverse: astuparea porilor, murdărirea membranei și condensarea structurii membranei sub acțiunea presiunii (compactare). În articol se discută stabilitatea față de presiune a unor membrane. Sînt descrise trei metode pentru stabilirea comportării față de compactare a membranelor, testate de autori: metoda lui Lonsdale, metoda lui Dubjaga și o metodă bazată pe determinarea curbelor de histereză. Rezultatele obținute arată că aceste metode permit evaluarea modificării capacității membranelor în urma compactării. Deși metodele de testare pornesc de la condiții diferite, fiecare din ele poate fi aplicată pentru evaluarea stabilității la presiune a membranelor: indicii de compactare nu sînt determinanți cauzal. Indicațiile obținute pe exemplul unei membrane pentru osmoza inversă sînt aplicabile și la membranele pentru ultrafiltrare.

EISOLD, CH., SCHWARZ, H. H. și BUSCHATZ, H., Chem. Tech. (Leipzig), 42, nr. 1, 1990, p. 17.
E.B.

**Cercetări cu privire la proiectarea unui fermentator gazat cu agitare.** Funcționarea economică a unor fermentatoare gazate cu agitare necesită o proiectare exactă îndreptată atît asupra cerințelor tehnologiei de reacție cît și asupra economisirii energiei mecanice pentru amestecare și celei pentru comprimare. Din analizarea proceselor de transport în cazul proceselor gazate cu celule de drojdii și bacterii rezultă că transportul de oxigen de la gaz la faza lichidă reprezintă etapa limitantă și, deci, trebuie considerat drept criteriu determinant pentru trecerea la scară superioară. Ca urmare, criteriul relevant pentru un proces microbiologic trebuie considerat a fi viteza de transfer al oxigenului realizabilă în respectivele condiții. Pentru calcularea unui fermentator cu agitare trebuie determinate mărimile relevante (conținutul de gaz în aparat, puterea mecanică pentru agitator și viteza de intrare a oxigenului) pentru sistemul de produse existent, la parametri variabili de lucru. Totodată trebuie ținut seamă de diferitele stări hidrodinamice. Pentru proicctarea unor fermentatoare cu agitare în funcție de alimentarea cu oxigen a fost dezvoltat, pe baza unor concepții modelare anterioare ale autorilor cu privire la hidrodinamica și transferul de masă, un algoritm complet cuprins sub forma unui bloc de programe. Rezultatele calculelor pot fi indicate fie sub forma unei liste complete, cu toate rezultatele intermediare, fie sub formă prescurtată. Ca exemplu se discută proiectarea unui fermentator cu agitare pe baza unei analize prin calcul a unui proces real de fermentație. Sînt indicate diverse concluzii legate de proiectarea unui fermentator.

RABE, P. și KUDREWIZKI, F., Chem. Tech. (Leipzig), 42, nr. 1, 1990, p. 11.
E.B.

**Aplicarea tehnologiei patului fluidizat în biotehnologie.** Pentru valorificarea economică a procedeelor biotehnologice trebuie să se dispună de echipamente relevante, respectiv de maşini, aparate şi instalaţii pentru efectuarea unor procese de fermentaţii şi pentru prelucrarea produselor de fermentaţii. Cea mai mare parte din baza tehnică existentă în prezent în biotehnologie se fundamentează pe dezvoltări ale unor tehnologii termice şi mecanice. Corespunzător condiţiilor mediului, diluţiilor mari din fazele lichide, respectării modului steril de lucru şi a altor cerinţe speciale, rezultă necesitatea unei adaptări a echipamentului. Ca o consecinţă, se poate observa tendinţa aplicării mai intense a regimului de fluidizare pentru ca procesele de contact între faze să devină mai eficiente. În articol se discută posibilităţile de aplicare a acestui principiu în echipamente biotehnologice. Astfel, sînt descrise fermentatoare cu pat fluidizat aplicate pentru sisteme gaz-solid în cazul prelucrării unor substraturi solide, lichide sau gazoase, precum şi fermentatoare cu pat fluidizat pentru sisteme lichid-solid aplicate la tratarea apelor reziduale, a unor deşeuri de la abatoare, la efectuarea de hidrolize, la obţinerea unor suporturi gazoase de energie etc. Pentru imobilizarea unor microorganisme, celule sau enzime sînt necesare materiale—suport şi diferite auxiliare, precum şi metode speciale realizate în bioreactoare. Sînt prezentate procesele posibile ale fluidizării gaz—solid, respectiv lichid-solid, în biotehnologia unor procese într-o singură fază, în trei faze şi în mai multe faze. Sînt menţionate specificităţile de care trebuie să se ţină seamă la alegerea unui fermentator cu pat fluidizat.

BEHNS, W., EBENAU, B., HAIDA, H., HOFMANN, A., LAKOWITZ, R. şi KÜNNE, H. J., Chem. Tech. (Leipzig) **42**, nr. 11, 1990, p. 3.

E.B.

**Integrarea energiei în tehnologia proceselor termice.** În ultimii ani, în industria chimică şi petrochimică s-a înregistrat o sensibilă micşorare a consumului specific de energie în instalaţiile proceselor tehnologice. Aceasta este valabilă în special în cazul tehnologiei proceselor termice, care sînt cele mai mari consumatoare de energie. Măsuri pentru o economisire de energie în tehnologia proceselor termice, în special valorificarea mai intensă a căldurii reziduale provenite din procese, s-au intensificat în special după ridicarea preţului ţiţeiului din anii 1973/74 şi 1979/80 şi au continuat şi la micşorarea preţurilor pentru nergie. În articol, după discutarea stadiului actual de integrare a energiei, se dă o privire de ansamblu asupra tehnologiilor de integrare a energiei în tehnologia proceselor termice, arătîndu-se posibilităţile de pregătire a energiilor de încălzire şi de răcire, măsuri simple care pot fi luate cu scopul de a lega energii prin intermediul unor schimbătoare de căldură şi cazuri în care se recurge la cuplarea între energie şi materie. Auxiliare metodice pentru integrarea energiei la dezvoltarea şi evaluarea unor procedee sînt reprezentate prin analiza integrării căldurii şi, în special, analiza exergetică. Aceşti doi auxiliari metodici sînt analizaţi pe larg în articol.

KALBEL, G., Chem. Ing. Tech., **62**, nr. 2, febr. 1990, p. 99.

E.B.

**Funcţiuni ale logisticei de producţie în ingineria proceselor.** Sisteme învechite de numerare, care au necesitat înlocuirea lor cu bănci moderne de date, gradul eterogen de folosinţă a sistemelor de prelucrare a datelor în diferite întreprinderi din acelaşi domeniu, schimbul multilateral de informaţii al unor întreprinderi cu întreprinderi din alte domenii, creşterea relativă a proporţiei de costuri pentru dezvoltarea şi întreţinerea de soft-ware, economicitatea şi asigurarea în viitor a sistemelor de prelucrare a datelor sînt unele din considerentele pentru care întreprinderile au căutat căi noi ca să dezvolte şi să introducă sisteme de bază moderne pentru prelucrarea datelor pentru logistica de producţie. În articol se discută modul cum a evoluat trecerea de la sisteme de conducere a întreprinderilor, dezvoltate individual, la un sistem standard de prelucrare a datelor adaptat funcţiunilor logistice. Scopul constă în a introduce acest sistem pe întregul nivel al industriei cnimice de bază. Premize sînt existenţa unor sisteme-cheie unitare pe scară largă, precum şi economicitate la dezvoltarea şi întreţinerea de soft-ware. Din punct de vedere logistic, toate părţile sistemului construit modular trebuie să fie valabile pentru orice nivel (proces-producţie-întreprindere). Sînt subliniate o serie de aspecte esenţial-pentru funcţiunile logisticii de producţie : modul cum funcţiuni logistice administrative, peste nivelul întreprinderii, pot fi definite ca fiind identice după conţinut şi transformate în mod sistematic; modul în care sînt legate funcţiunile logistice de producţie cu alte funcţiuni ale întreprinderii; modul în care tehnica conducerii procesului foloseşte gospodăririi comune de informaţii cu cele la nivelul întregii producţii, ajungînd la nivelul întregii întreprinderi (informaţii referitoare la produse, clienţi, sarcini, instalaţii etc.).

RIEMER, J. S., Chem. Ing. Tech., **62**, nr. 2, febr. 1990, p. 81.

E.B.

**Cîteva aspecte ale macro- şi microamestecării la condensarea acidă a anilinei cu formaldehidă.** Cunoaşterea influenţei exercitate de procesele de transport şi amestecare asupra reacţiilor chimice prezintă interes din punct de vedere industrial. Astfel, la reacţii rapide şi complicate există posibilitatea de a diminua formarea unor produse secundare prin influenţarea dirijată a condiţiilor de amestecare. Pe exemplul condensării, în mediu de acid clorhidric apos, a anilinei cu formaldehidă, procedeu aplicat industrial pentru obţinerea de metilendianilină, autorii analizează acţiunea unor efecte de amestecare asupra formării de produse secundare. În acest scop a fost efectuată o comparare a diferitor constante de timp caracteristice pentru reacţia chimică şi procesul de amestecare. Testările au fost efectuate pe scară de laborator, cu concentraţii ale materiilor prime similare celor în condiţiile industriale. Ca dependenţe caracteristice constatate experimental, sînt discutate: efectul turaţiei agitatorului, forma agitatorului şi folosirea unor spărgătoare pentru fluxul de la perete, locul unde se adaugă formaldehida şi influenţa duratei de dozare.

LUDWIG, H. J., OELMANN, H. şi PIPPEL, W., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 11, nov. 1989, p. 473.

E.B.

**Influenţa microamestecării asupra polimerizării radicalice.** Cînd copolimerizarea radicalică se produce prin polimerizare în bloc, respectiv cu un procent redus de solvent, amestecarea pe plan molecular a reactanţilor devine imposibilă. La intrare se formează straturi care conţin un component în concentraţie mai mare şi sînt mai sărace în celălalt component. Grosimea acestor straturi depinde de viscozitatea masei de reacţie şi de energia rezultată prin amestecare. Dacă creşterea catenelor este declanşată de un iniţiator, atunci procentul redus de iniţiator nu se poate repartiza uniform. Neomogenităţi de temperatură, cauzate mai ales de un monomer rece, amestecări incomplete etc. pot cauza şi la o iniţiere termică neregularităţi ale reacţiei de start. Şi la demonomerizare în vid pot apare gradienţi de concentraţie şi temperatură necontrolaţi, care conduc la modificări ale produsului. Influenţa unei incomplete microamestecări asupra polimerizării radicalice a fost discutată de autori cu ajutorul unor calcule modelare. Pentru sesizarea modelară a microamestecării incomplete ale monomerilor A şi B sau a repartizării neregulate a iniţiatorului s-a folosit un model simplu, în straturi, la care grosimea unui strat a fost considerată a fi constantă în timp. Se arată că o descreştere locală a vitezei de iniţiere, împreună cu o microamestecare imperfectă a comonomerilor în reactor, conduc la formarea unei cantităţi mici de copolimeri cu o parte mare de component cu masă moleculară extrem de mare. Calculele modelare au fost efectuate cu două modele, în care A = metacrilat de metil (MAM) şi B = stiren (S). Sînt indicaţi parametrii modelului pentru copolimerizarea MAM/S.

NAAKE, G., SEIFERT, P. şi NORIEGA, M., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 11, nov. 1989, p. 470.

E.B

**Posibilităţi pentru utilizarea unei umpluturi ordonate F-1 în coloane pentru rectificarea stirenului.** La rectificarea stirenului monomer, care astăzi se fabrică aproape exlusiv prin dehidrogenarea etilbenzenului, două probleme sînt de deosebită importanţă: tendinţa stirenului la polimerizare; diferenţa de numai 9 K între punctele de fierbere ale stirenului şi etilbenzenului. De aceea, aceste două produse sînt separate prin rectificare în vid. În multe cazuri, separarea stirenului de etilbenzen se efectuează într-o coloană cu talere-sită sau talere cu ventil (cca 50 talere teoretice). Numărul mare de talere teoretice are, însă, drept urmare o mare pierdere de presiune în coloană. Coloanele cu umplutură manifestă o pierdere mai mică de presiune. Autorii au cercetat posibilităţile de folosire a unei noi umpluturi ordonate, F-1, pentru rectificarea benzenului. Umplutura F-1 este formată din bandă de oţel (lăţime – 50 mm) şi are o suprafaţă specifică de circa 144 $m^2/m^3$. Calculele au fost efectuate atît pentru coloana cu talere-ventil cît şi pentru coloana cu umplutura ordonată F-1, la aceeaşi presiune la capul coloanei (10,13 kPa). A rezultat că, odată cu realizarea unui consum mai redus de abur pentru fiecare tonă de stiren, (cu 23,8%), capacitatea coloanei de rectificare poate fi mărită (de la 11,3 la 15,3 t/h). Din cauza duratei mai reduse de şedere a stirenului în coloană, viteza de polimerizare a acestuia poate fi suprimată.

KACZMAREK, A. şi KUCIEL, E., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 11, nov. 1989, p. 467.

E.B.

## COROZIUNE

**Stricăciuni ale conductelor de soluţii de hidroxid de sodiu datorită coroziunii fisurante sub tensiune, intercristaline.** Se descriu în detaliu trei cazuri de deteriorare a unor conducte din oţel prin care au circulat discontinuu soluţii de NaOH de diferite concentraţii şi la diferite temperaturi. Se analizează cauzele coroziunii avansate: de ex. material de construcţie necorespunzător, regim de încălzire greşit. Se recomandă o serie de măsuri de prevenire a coroziunii în condiţii discutate.

BRÖMBERG, M., Korrosion, **20**, nr. 6, 1989, p. 322.

I.A.

**Acţiunea de protecţie a unor izoxazoli şi izoxazoline substituite la dizolvarea fierului în acid clorhidric.** Prin măsurători potenţiostatice în stare staţionară ale densităţii de curent în funcţie de potenţial la temperatura de 15°C s-a investigat eficacitatea unor izoxazoli şi izoxazoline substituite ca inhibitori de coroziune la dizolvarea fierului de puritate de peste 99,4% în soluţii de HCl 4M dezaerte prin barbotare de azot. Rezultatele măsurătorilor sînt obţinute la concentraţia inhibitorilor de 0,01 M, fiind similare şi pentru concentraţia de 0,005 M. Eficienţa de inhibare s-a calculat din măsurarea densităţii de curent la potenţialul de coroziune. Aceasta creşte cu ridicarea concentraţiei inhibitorilor pînă la o anumită valoare, după care începe să scadă. În domeniul de concentraţii în care combinaţiile studiate au activitat de inhibare, izoxazolii substituiţi sînt, la concentraţii identic, mai eficace decît izoxazolinele substituite în mod identic. Derivaţii etilsubstituiţi sînt mai eficace în comparaţie cu cei substituiţi cu grupa metil. Se discută mecanismul inhibării coroziunii de către eterociclii studiaţi. Se constată că aceste substanţe au caracter de inhibitori de interfaţă.

AL-ABDALLAH, M. M. şi ABU-ORADI, S. T., Korrosion, **20**, nr. 6, 1989, p. 315.

I.A.

**Experienţe dobîndite la tratarea chimică, cu polifosfaţi, a apei de răcire recirculante.** Economicitatea circuitelor deschise de apă de răcire este determinată de un grad cît mai mare de îngroşare, prin aceasta reducîndu-se cantitatea de apă adăugată şi cantităţile de săruri depuse. În general, pentru aceste sisteme este necesară o tratare chimică complexă în vederea reducerii pericolului de coroziune şi a depunerilor. Aceasta se poate realiza pe baza dozării stabilizatorilor, inhibitorilor, agenţilor de dispersie şi biocidelor astfel încît viteza de coroziune să scadă la $\leq 0{,}1$ mm/a, cu realizarea concomitentă a transferului de căldură cerut. Pe baza unor experimentări efectuate în ultimii ani, s-a constatat că cel mai bun efect anticorosiv poate fi realizat printr-un tratament cu polifosfat. Prin combinarea acestuia cu acidul dimetilaminometandifosforic sau cu polielectroliţi cu masă moleculară mică, fabricaţi în R.D.G. poate fi împiedicată depunerea de apatit în sistemul de răcire. Au fost efectuate testări la diferite scări – de la scară de laborator pînă la scară industrială – pentru calcularea gradului de îngroşare a apei de răcire, la viaţiaţii de calitate a apei adăugate şi a tratamentului chimic aplicat. Sînt indicate rezultatele obţinute referitoare la viteza de coroziune şi la formarea încărcării, în comparaţie cu cele obţinute la aplicarea unui tratament fără fosfat, pe baza de acid 2-fosfonobutan-1,2,4 tricarboxilic şi zinc, folosit anterior.

WÜNSCHER, H.-J. şi RUDOLF, J., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 11. nov. 1989, p. 485.

E.B.

## INDUSTRIE ANORGANICĂ

**Cercetări cu privire la îndepărtarea, pe cale fotochimică, a hidrogenului din clorul electrolitic. I. Cercetări de laborator cu amestecuri de clor-hidrogen.** Hidrogenul conţinut în clorul electrolitic industrial reprezintă o problemă esenţială la lichefierea clorului deoarece, în timpul lichefierii, hidrogenul se îmbogăţeşte în restul de clor, astfel încît, la atingerea limitei inferioare de explozie pentru amestecul de gaze, trebuie aplicate măsuri speciale pentru evitarea unei explozii, măsuri care sînt legate de consumuri de costuri de investiţii şi de funcţionare. Au fost efectuate diferite încercări pentru îndepărtarea hidrogenului din clor cu ajutorul unor radiaţii raze X, $\gamma$, electroni acceleraţi etc.). Autorii au cercetat pe scară de laborator îndepărtarea hidrogenului din amestecuri de clor-hidrogen cu ajutorul unei activări fotochimice. Iniţierea reacţiei a fost realizată cu radiaţii UV. Cercetările au fost efectuate cu debite de gaz de 3,0–11,4 l/min şi la concentraţii de hidrogen la intrare de 2,0–6,8% (v/v). În timpul testările au fost urmărite temperaturile. Aparatura experimentală a fost formată din: sisteme de purificare pentru clor şi hidrogen, debitmetre, aparatura pentru amestecarea gazelor, vasul de reacţie cu radiator pentru UV şi un sistem de analize. Funcţie de condiţiile de lucru, s-au realizat conversii de 70–95%. S-a putut aprecia că îndepărtarea hidrogenului din clorul electrolitic cu un conţinut de clor de circa 4% (v/v), după prima etapă de lichefiere a clorului, sub activare fotochimică, reprezintă o alternativă industrială pentru ridicarea securităţii instalaţiei pentru lichefierea clorului.

MERTKE, K.-P., SPECHT, H., BODE, C. şi HOFFMANN, J., Chem. Tech. (Leipzig), **42**, nr. 1, 1990, p. 15.

E.B.

**Materiale ceramice.** În ultimele două decenii, „ceramica tehnologică" a marcat o dezvoltare vertiginoasă a cărui final nu poate fi prevăzut. Ceramicele tehnologice – numite şi ceramici de mare eficacitate sau ceramici inginereşti – sînt folosite drept materiale pentru module structurale, respectiv module funcţionale. În timp ce la ceramica structurală pe prim plan se găseşte întregul potenţial de folosire a materialului (mecanic, termic sau chimic), pentru module de diferite tipuri, la ceramica funcţională se folosesc proprietăţi speciale ale reţelei cristaline a materialului (de ex. conductibilitatea ionică sau supraconductibilitatea). Domeniile mai largi de folosire a materialelor ceramice, în comparaţie cu cele pentru metale şi materiale plastice, sînt o consecinţă a proprietăţilor caracteristice manifestate: duritate, rezistenţă la coroziune şi la uzură, proprietăţi tribologice, cît şi stabilitate chiar la temperaturi foarte ridicate. Baza ceramicii tehnologice o formează substanţe anorganice, nemetalice, reprezentate mai ales de oxizi, carburi şi nitruri, în special de Al, B, Ba, Mg, Si, Ti şi Zr. Datorită legăturilor covalente între componentele chimice ale acestor ceramici

rezultă rezistenţa mare faţă de coroziune şi temperatură, cum şi duritatea, dar şi tendinţa de casanţă. Modificări ale acestor mecanisme de legături, de ex. prin introducerea dirijată a unor componente de aliaje, permit schimbări pozitive ale acestei din urmă proprietăţi şi, deci, imprimarea funcţionalităţii materialelor ceramice. Folosirea ceramicii funcţionale, respectiv structurale, necesită o definire exactă a profilului de solicitări pentru modulul ce trebuie confecţionat, în lumina proprietăţilor lui mecanice, termice, chimice, tribologice, respectiv electrice. În articol sînt discutate exemple de module ceramice supuse unor solicitări mecanice, mecanice-chimice şi mecanice-chimice-termice. Atenţie este acordată sistematicii de construcţie pentru module ceramice, precum şi influenţelor confecţionării asupra configuraţiei modulelor ceramice.

RATZEL, W. I., Chem. Ing. Tech., **62**, nr. 2, febr. 1990, p. 86.

E.B.

**Valorificarea deşeurilor de crom ca materie primă pentru fabricarea cromatului de sodiu.** În vederea reducerii importului de minereu de crom şi a rezolvării problemelor ecologice legate de depozitarea deşeurilor ce conţin compuşi ai cromului, s-a cercetat posibilitatea valorificării deşeurilor care conţin oxizi de crom hidrataţi, provenit din tehnologia de fabricaţie a $Na_2CrO_4$, dar şi din procedee de galvanizare sau de la tăbăcării. Din rezultatele cercetării s-a tras concluzii că este posibilă înlocuirea minereului de crom în producţia cromatului de sodiu, cu deşeurile menţionate în proporţie de cca 30%. Metoda propusă s-a brevetat în Polonia.

KOWALSKI, Z., Przem. Chem., **68**, nr. 12, dec. 1989, p. 565.

T.A.

## INDUSTRIE ORGANICĂ

**Valorificarea produselor secundare de la instalaţia de caprolactamă.** S-au efectuat cercetări privind identificarea componentelor din produsul rezidual de la fabricarea caprolactamei (PR) care constituie un amestec de acizi şi esteri, precum şi pentru neutralizarea şi hidroliza parţială a acestora. Deşeul menţionat s-a neutralizat cu NaOH apos 30% la o temperatură de peste 80°C, timp de cel puţin o oră, la $pH = 8$, sub agitare continuă. Amestecul de săruri, sub formă de soluţie apoasă concentrată, se valorifică fiind utilizat ca produs auxiliar în construcţii şi minerit. În timpul depozitării şi transportului, acesta se protejează cu un strat de ulei mineral pentru evitarea descompunerii sărurilor acizilor organici sub acţiunea $CO_2$ atmosferic. Pe baza cercetării de laborator şi pilot, cu un reactor de 100 L, s-a proiectat şi s-a construit o instalaţie industrială a cărei schemă se prezintă în lucrare. Această instalaţie funcţionează în regim semicontinuu şi permite prelucrarea întregii cantităţi de PR de la o instalaţie industrială de caprolactamă.

MARCINSKI, M., NARANIECKI, B. şi RYGIEL, S., Przem. Chem. **68**, nr. 10, 1989, p. 463.

T.A.

**Modificarea Monomerului FA cu anhidridă maleică.** S-a cercetat modificarea Monomerului FA, produs tehnic de condensare a furfurolului cu acetonă, cu anhidridă maleică prin încălzire sub agitare la temperatura de 323 sau 383 K, timp de 1—3 ore. Prin studiul parametrilor s-au determinat condiţiile care asigură obţinerea unor răşini cu reactivitate maximă. Aceste răşini se întăresc bine cu ajutorul acidului benzensulfonic tehnic, cu un consum redus al acestuia, în comparaţie cu Monomerul FA nemodificat. Lianţii preparaţi din Monomerul FA modificat cu umplutură din nisip au rezistenţă chimică şi proprietăţi mecanice bune şi pot fi folosiţi în construcţii din beton, mai ales în cele expuse la acţiunea unor medii acide.

NOWICKI, J., MACIEJEWSKI, Z., BORYSEWICZ, J. şi KAMUZELA, A. Przem. Chem., **68**, nr. 9, 1989, p. 411.

T.A.

**Oxidarea catalitică a toluenului la benzaldehidă în fază de vapori.** S-a investigat oxidarea toluenului la benzaldehidă în fază de vapori, la temperatura între 350 şi 480°C şi presiune atmosferică, într-un reactor continuu isoterm integral; se redă schema instalaţiei. Drept catalizator s-a folosit $V_2O_5$ de 10 şi 20%, fiecare în două variante diferite în ceea ce priveşte suportul folosit şi modul de preparare. S-a studiat influenţa raportului molar oxigen/toluen la alimentare, a temperaturii şi a vitezei volumare asupra conversiei şi selectivităţii reacţiei. Selectivitatea maximă, de cca 60%, s-a atins la temperatura de 430°C, un conţinut de 0,46% toluen în amestec cu aer şi raportul $W/F_{T_0} = 90{,}91$ g catalizator/mol toluen/h, unde W reprezintă cantitatea de catalizator, în g, şi $FT^\circ$ — viteza de alimentare, în mol/h. În cadrul încercărilor de modelare matematică a procesului s-au analizat nouă mecanisme diferite; una din ecuaţiile respective a corespuns cel mai bine cu rezultatele experimentale obţinute.

GÜNDÜZ, G. şi AKPOLAT, O., Ind. Eng. Chem. Res., **29**, nr. 1, 1990 p. 45.

I.A.

**Alchilarea fenolului cu 1-dodecenă şi diizobutenă în prezenţa unui schimbător de cationi drept catalizator.** Se prezintă datele experimentale obţinute referitor la alchilarea fenolului cu 1-dodecenă şi diizobutenă în intervalul de temperatură 55—120°C şi, respectiv, 50—100°C, folosind drept catalizatori răşini schimbătoare de cationi, şi anume Amberlyst 15, Amberlyst XN1010, răşina monodispersă K2661 şi pămîntul activ Filtrol 24. S-a urmărit optimizarea tehnologiilor pentru cele două alchilări, cu importanţă industrială, prin studiul naturii, gradului de încărcare a catalizatorului în limitele 2,5—10% (g/g) ca şi al granulaţiei acestuia; s-a studiat de asemenea, modificarea raportului molar fenol-olefină între 1:1 şi 4:1, rolul vitezei de agitare şi al prezenţei apei în mediul de reacţia din punctul de vedere al activităţii catalizatorului. S-a constatat că materialele folosite drept catalizatori nu şi-au micşorat activitatea pe parcursul reacţiei şi au putut fi refolosiţi în mod repetat. Schimbătorii de ioni cercetaţi au dat rezultate satisfăcătoare în alchilarea fenolului. S-a propus o ecuaţie care descrie cinetica reacţiei.

PATWARDHAN, A. A. şi SHARMA, M. M. Ind. Eng. Chem. Res., **29**, nr. 1, 1990, p. 29.

I.A

**Tendinţe în fabricarea ciclohexanolului şi ciclohexanonei.** Ciclohexanolul şi ciclohexanona sînt materii prime de importanţă industrială pentru producerea principalilor intermediari (acid adipic, hexametilendiamina, caprolactamă) necesari în obţinerea diferitelor tipuri de nailon, a produselor farmaceutice şi agrochimice şi ca solvenţi. Pe lîngă calea clasică de obţinere a ciclohexanului şi ciclohexanonei din fenol, şi cea majoritar aplicată de oxidare a ciclohexanului, s-au efectuat studii privind hidrogenarea selectivă a benzenului sau dehidrogenarea oxidativă a ciclohexanului la ciclohexanonă, urmate de hidratarea ciclohexenei la ciclohexanol sau cetonizarea oxidativă la ciclohexanonă. Se apreciază că progresele chimice semnificative înregistrate vor permite dezvoltarea în deceniul următor a tehnologiilor de hidrogenare selectivă a benzenului şi transformarea ciclohexenei în ciclohexanol şi ciclohexanonă.

VARSHNEY, A. K., SIDDQUI, M. A. şi MEHTA, M. H., Y. Sci. Ind. Res., **48**, nr. 11, 1989, p. 524.

T.S.

**Sinteza şi proprietăţile esterilor polifosfatici retardanţi de flacără.** Esterii polifosfatici sînt sintetizaţi mai ales prin policondensarea diolilor sau alcoolilor dihidroxilici cu fosfoclorhidraţi de alchil sau acil. Masa moleculară a polifosfaţilor obţinuţi variază cu condiţiile de reacţie. Stabilitatea termică depinde de structura polimerilor, procesele de degradare începînd la circa 300°C. Polifosfaţii îşi găsesc o utilizare

importantă ca aditivi polimerici întîrzietori de flacără pentru mulți dintre polimerii comerciali: poliesteri, celuloză, rășini epoxidice, poliuretani policlorură de vinil etc. Alte aplicații ale polifosfaților sînt ca lubrefianți, fluide hidraulice și de frînă, dezemulsifianți, inhibitori de coroziune și biocizi.

ANNAKUTTY, K. S. și KISHOTR, K., Y. Sci. Ind. Res., **48**, nr. 10, 1989 p. 479.

T.S.

**Sinteza aminelro alifatice și a derivaților cationici ai acestora.** Se prezintă o lucrare de sinteză privind metodele de obținere a aminelor alifatice și a derivaților lor. Se descriu metodele de sinteză a nitrililor acizilor grași, a aminelor primare, secundare și terțiare, a diaminelor, a sărurilor cuaternare de amoniu și a altor săruri ale aminelor, a oxizilor aminelor. Se discută condițiile de lucru la obținerea acestor substanțe, mecanismele de reacție; se specifică condițiile de calitate a produselor rezultate. Se subliniază că în tehnologia de sinteză și prelucrare a aminelor alifatice joacă un rol important o serie de aspecte ale unor procese unitare din sinteza organică, cum ar fi amonoliza, deshidratarea, hidrogenarea, etoxilarea, oxidarea, cuaternizarea aminelor și altele.

JERZYKIEWICZ, W. și MISIURNY, W., Chemik, **42**, nr. 9, 1989, p. 231.

T.A.

**Procedeul polonez de obținere a pentaeritritei.** Noua tehnologie de fabricare a pentaeritritei (PE), pusă la punct în Polonia, tehnologie pentru care se oferă licență, diferă de tehnologiile tradiționale prin utilizarea unei rășini anionice schimbătoare de ioni drept catalizator, sub formă de strat fix, într-un reactor de tip coloană. Un alt avantaj al tehnologiei discutate constă în aceea că rezultă separat un flux de soluție apoasă de PE și alt flux de soluție apoasă de formiat de sodiu și nu un amestec al acestora, care prezintă dificultăți la separare. Procedeul este avantajos și sub aspect ecologic neavînd loc degajări de formaldehidă în atmosferă. Conform schemei prezentate s-a construit în Polonia o instalație de producție experimentală de capacitate 4000 Mg/an PE și 3500 Mg/an formiat de sodiu. Sînt indicate caracteristicile materiilor prime și ale produselor rezultate ca și consumurile specifice de materii prime. Aparatura este confecționată din oțel antiacid cu excepția celei pentru izolarea formiatului de sodiu, pentru care se folosește oțel carbon.

TRYBULA, S. și TERELAK, K., Chemik, **42**, nr. 10, 1989, p. 269.

T.A.

**Extracția grăsimii din lapte cu dioxid de carbon supracritic.** Se expun bazele extracției cu gaze în condiții supracritice. Se dă o schemă de principiu a instalației folosite arătîndu-se că metoda discutată deschide posibilități noi în tehnologia laptelui și a grăsimilor din lapte; un interes deosebit îl prezintă studiul posibilităților de utilizare a extractelor bogate în compuși aromați specifici. S-a efectuat o experimentare a extracției grăsimilor din lapte cu ajutorul $CO_2$ supracritic, într-o instalație pilot discontinuă. Grăsimile s-au separat mai ales după masa moleculară, în patru sau două faze. Proprietățile de topire ale extractelor se bazează pe compoziția grăsimilor în ceea ce privește acizii grași și tipurile de triacrilgliceride. Pe parcursul extracției se reduce ponderea acizilor grași cu catenă scurtă $C_4-C_{10}$. Conținutul în acidul palimitic a rămas aproape neschimbat în toate fazele extracției, în timp ce ponderea acizilor $C_{18}$, a acidului stearic și acidului oleic, a crescut în timpul extracției. În primul extract are loc o acumulare netă de colesterol și substanțe aromate. Produsele s-au caracterizat cu ajutorul cromatografiei de gaze și a calorimetriei diferențiale cu baleiaj.

KANKARE, V. și ANTILA, V., Fat Sci. Technol., **91**, nr. 12, 1989,p. 485.

TA.

**Granularea ureei prin metoda cu taler.** Într-o instalație pilot de productivitate 0,5 Mg/h, a cărei schemă se redă în lucrare, s-a cercetat procesul de granulare a ureei. Topitura de uree, cu temperatura de 140°C, s-a alimentat cu ajutorul unei duze peste granule de uree aflate pe un taler de diametru 1,2 m, care s-a rotit cu viteza de 0—30 rotații/min și a cărui înclinare s-a modificat între 40 și 55°. Pe măsura atingerii dimensiunilor dorite, granulele s-au îndepărtat de pe taler, s-au supus cernerii cu separarea fracțiunii cu dimensiuni optime de 2—4 mm, iar fracțiunea mai grosieră, după mărunțire, s-a recirculat împreună cu cea mai fină în granulator. Ureea granulată astfel obținută are duritatea de 2—3 ori mai mare decît cea preparată prin metoda de granulare în coloană. Dezavantajul metodei cu taler constă din productivitatea relativ scăzută a granulatorului și un conținut mai ridicat în biuret (0,9—1,1%) în produs, datorită menținerii acestuia timp îndelungat la temperatură ridicată.

CZORNIK, F., PROKOP, U., PENDLOWSKA, E. și BUZON, A., Przem. Chem., **68**, nr. 12, dec. 1989, p. 568.

**Hidroxilarea catalitică a benzenului pe acid teluric dispersat pe silice.** În cadrul orientării cercetării spre găsirea unor materii prime ieftine și aplicarea unor procedee eficiente de sinteză, s-a investigat obținerea fenolului prin hidroxilarea benzenului cu $O_2$, la 748—834 K, catalizată de acidul teluric depus pe diferite suporturi prin impregnare cu soluții apoase de $H_6TeO_6$. Înainte de utilizare în reacție, catalizatorii uscați au fost pretratați prin încălzire la temperatura de reacție într-un curent de $N_2/O_2$ conținînd 10% apă, timp de 2 ore. S-a găsit că dintre catalizatorii cercetați singurul activ în hidroxilarea benzenului la fenol a fost catalizatorul de acid teluric depus pe silice. Reacția s-a studiat într-un reactor de laborator din cuarț în care s-au introdus benzen, $N_2$, $O_2$ și apă, la presiune obișnuită, în sistem continuu. Se consideră că centrele active ale catalizatorului sînt formate din acidul teluric fin dispersat pe silice; se pare că dispersarea lui este stabilizată în mod special prin prezența vaporilor de apă. Deocamdată, la o singură trecere, randamentul în fenol a fost sub 1%, dar la folosirea unui reactor cu recirculare s-a atins un randament în fenol de 7% la o conversie a benzenului de 16%.

FUKUSHI, T., UEDA, W., MORIKAWA, Y., MORO-OKA, Y. și IKAWA, T., Ind. Eng. Chem. Res., **28**, nr. 11, nov. 1989, p. 187.

I.A

**Produse și tehnologii noi la Uzina de Medicamente din Kö bánya.** La uzina amintită s-a elaborat un procedeu de obținere a lecitinei din deșeurile fabricării de ulei din semințe de floarea soarlui și din soia, care urmează să fie introdus în fabricație. Pentru fabricarea insulinei de calitate mondială s-a introdus folosirea cromatografiei pe gel la scară industrială (instalație Hoechst), care permite îndepărtarea unor impurități cu mase moleculare de 7000—8000, din insulină (M = 5600). De asemenea, se folosesc tehnici de ultrafiltrare care permit, în acest caz, concentrarea și desalinizarea unor soluții foarte diluate fără încălzirea lor; din soluția obținută, insulina poate fi cristalizată. Aplicarea unor tehnici similare la fabricarea heparinei a permis să se micșoreze consumurile specifice de etanol cu 80—90%.

NAGY, J., Magy. Kém. Lapja, **44**, nr. 12, dec. 1989, p. 574.

I.A.

## MEDICAMENTE

**Cristalografia proteinei și designul de medicamente.** Cristalografia proteinei, alături de alte tehnici permite, în mare parte, elucidarea structurii tridimensionale a proteinelor de țintă potențială la nivel de atom. Analizarea unor asemenea structuri proteinice furnizează informații cu privire, de exemplu, la tipul de molecule ce pot servi ca inhibitori selectivi și eficienți și, indică, la care componente trebuie să se renunțe la testare experimentală, deoarece este evident că proteinele rezultate din compusul inițial nu se potrivesc în poziția activă. Se prezintă cele trei situații care se pot lua în considerație pentru dezvoltarea de noi medicamente pe baza structurilor proteinei-țintă, exemplificîndu-se unele cazuri care se încadrează, în mare, în aceste situații: medicamente care trebuie să corecteze proteina umană; proteine unice de inhibare din organisme infecțioase; inhibarea selectivă a proteinelor provenite din organisme infecțioase.

HOL, W. G., Arzneim. Forsch./Drug. Res., **39**, nr. 8a, 1989, p. 116.

M.M.

**Forţe adezive/curbe de timp ale unor soluţii selectate de lianţi şi corelări cu obţinerea de granulate.** Se prezintă forţe adezive/curbe de timp ale soluţiilor de povidone $K_{25}$ şi Kgo, de gelatină hidrolizată, paste de amidon şi maltoză şi se discută relevanţa acestora asupra efectelor practice de granulare şi asupra proprietăţilor granulelor obţinute. Se demonstrează că noul sistem şi curbele constituie instrumente de lucru utile atît în selectarea potrivită a agenţilor de liere cît şi la optimizarea formării granulatelor. Dar cu acest nou sistem nu este posibil să se facă afirmaţii privind puterea mecanică a punţilor interparticulare formate de către soluţiile de liant uscate. Acestea, în principal, sînt dependente de proprietăţile liantului utilizat şi de suprafaţa altor materiale şi influenţează proprietăţile de dezagregare şi dizolvare a formelor finite de dozare.

VON MASSOUD, A. şi BAUER, K. H., Pharm. Ind., **51**, nr. 11, nov. 1989, p. 1 87.

M.M.

**Studiul stabilităţii unor formule de fabricaţie de comprimate solubile în apă, preparate cu răşini acrilice şi lianţi.** S-a evaluat ca un liant pentru obţinerea de comprimate de clorhidrat de tiamină, răşina metacrilică cu marca comercială Eudragit E(EE), utilizîndu-se ca liant de referinţă gelatina. Rezultatele obţinute au pus în evidenţă că granulatele de clorhidrat de tianină şi comprimatele corespunzătoare obţinute cu gelatină prezintă proprietăţi fizice mai bune decît cele ale comprimatelor produse cu Eudragit. Studiul accelerat de testare a stabilităţii a evidenţiat totuşi, că aplicarea de Eudragit ca liant a modificat în mare măsură caracteristicile de stabilitate a medicamentelor tabletare. Încorporarea de Eudragit în formula de fabricaţie nu alterează comportarea comprimatelor de vitamină la dezagregare/dizolvare în HCl 0,1 N. Pe baza rezultatelor acestei investigaţii se recomandă să se utilizeze răşinile Eudragit (EE) ca lianţi în condiţionarea sub formă de comprimate a substanţelor medicamentoase sensibile la umiditate.

ALY, S. A. S. şi NWAGHA, E. K. O., Pharm. Ind., **51**, nr. 12, dec. 1989. p. 1 37.

M.M,

**Efectul structurii emulsiei apă/ulei din creme asupra consistenţei medicamentului şi eliberării substanţei medicamentoase din acestea.** Se prezintă rezultatele studiului privind distribuţia mărimii particulei, consistenţa şi eliberarea substanţei active din probe de creme emulsie tip apă/ulei. S-a constatat că există o relaţie cantitativă între mărimea picăturii şi umiditate, mărimea picăturii şi conţinutul în apă. Mărimea picăturii afectează viscozitatea structural, în sensul că pe măsură ce aceasta este cu atît mai mică cu atît este mai mare viscozitatea sistemului de emulsie. Mărimea picăturilor afectează în mod pozitiv eliberarea substanţei active, creşterea acesteia ducînd la mărimea cantităţii de substanţă activă medicamentoasă eliberată. Sînt indicate caracteristicile bazelor pentru cremele apă/ulei: protegin, protegin X, protegin W, protegin WX, precum şi cumularea picăturilor în cazul diferitelor sisteme de emulsie alcătuite cu respectivele baze.

ERÖS, I., MOROCZ, M., SOOS-CSANYI, E. şi SELMECZI, B., Pharm. Ind., **51**, nr. 12, dec. 1989, p. 1 46.

M.M.

**Solubilizarea de glucocorticoizi prin cetomacrogol.** S-a investigat solubilizarea glucocorticoizilor prednison, prednisolon şi acetat de prednisolon prin agentul activ de suprafaţă neionic cetomacrogol. Calculîndu-se raportul molar corticoid solubilizat/cetomacrogol micelar a reieşit că puterea de solubilizare a cetomacrogolului faţă de cea a prednisolonului este mai mare decît cea a prednisonului şi acetatului de prednisolon. Datele obţinute au pus de asemenea, în evidenţă că un miceliu de cetomacrogol solubilizează 2,7 şi 1 moleculă de prednison şi, respectiv, de prednisolon şi acetat de prednisolon. Pentru punerea în evidenţă a fiecărei molecule solubilizate în micelii s-a utilizat spectrofotometria în UV ca şi măsurători ale solubilităţii în diferiţi solvenţi. Pe baza rezultatelor obţinute s-a ajuns la concluzia că prednisonul s-a solubilizat mai rapid în stratul de polioxietilenă-apă al miceliului; de asemenea, s-a înregistrat o oarecare solubilizare în zona polioxietilenică adiacentă nucleului hidrocarbonat. Prednisonul s-a solubilizat mai rapid în respectivul nucleu şi, de asemenea, a avut loc o oarecare solubilizare în zona polioxietilenică adiacentă nucleului hidrocarbonat. Acetatul de prednisolon s-a solubilizat în stratul de polioxietilenă adiacent nucleului hidrocarbonat.

AMMAR, H. O. şi OMAR, S. M, Pharm. Ind., **51**, nr. 12, dec. 1989, p. 1 450.

M.M.

## PETROCHIMIE

**Alchilarea butenelor catalizată de acidul fluorhidric.** Alchilarea butenelor este efectuată la scară industrială folosind drept catalizator acidul sulfuric sau acidul fluorhidric, tendinţa din ultima perioadă fiind de creştere a capacităţilor instalaţiilor ce folosesc acid fluorhidric. Se prezintă o schemă simplificată a fluxului procesului şi mecanismul de reacţie. Sînt discutate variabilele semnificative ale procesului şi se dau informaţii asupra condiţiilor de calitate ale alimentării şi procesului. Pe baza considerentelor de piaţă, este estimată o creştere a interesului faţă de acest proces necesar pentru benzina fără plumb.

von KUCZERA, M., KIRCHNER, R. şi KNAB, H., ERDÖL, ERDGAS, KOHLE, **105**, nr. 9, 1989, p. 369.

T.S.

**Izomerizarea fracţiunii $C_5/C_6$.** Este prezentată tehnologia PENEX – licenţă UOP – pentru izomerizarea *n*-pentanului şi fracţiunii $C_6$ din fluxul de prelucrare a petrolului brut. Este descris mecanismul reacţiei de izomerizare şi ordinul de reacţie. Procesul este explicat pe baza unei diagrame-flux simplificată şi sînt discutate cele mai semnificative variabile ale procesului. Se dau informaţii privind calitatea alimentării şi a produsului obţinut. De asemenea, sînt descrise utilităţile procesului şi măsurile speciale de siguranţă. Sub aspect economic, aplicarea procesului vizează creşterea cererilor de benzină de calitate superioară.

von BODAMER, M., ERDÖL ERDGAS KOHLE, **105**, nr. 12, 1989, p. 513.

T.S.

**Obţinerea şi prelucrarea hidrocarburilor aromatice BTX (benzen, toluen, xileni).** Se prezintă starea pieţei din anii 1980–1990 pentru benzen, stiren, xileni în ceea ce priveşte distribuţia producţiei şi prelucrării pe plan mondial, a capacităţilor de producţie, a preţurilor (benzen). Se analizează căile de dezvoltare a producţiei de hidrocarburi aromatice. Se dă o descriere generală a tehnologiilor de obţinere a etilbenzenului, stirenului şi polistirenului indicîndu-se şi unele date economice: structura preţului de cost, investiţii specifice, consumuri specifice de materii prime şi energie, cheltuieli totale de producţie etc. O atenţie specială se acordă reformării catalitice în proces continuu.

GÀRDOS, G. şi HORVATH, J., Magy Kém. Lapja, **44**, nr. 11, 1989, p. 503.

I.A.

**Obţinerea şi folosirea 1-butenei.** Se redau metodele şi sursele de obţinere a 1-butenei (*I*): 1) Izolarea din fracţiunile $C_4$ prin combinarea unor metode de fracţionare, distilare extractivă şi de adsorbţie pe site moleculare. 2) Oligomerizarea etilenei, urmată de izolarea lui *I* din amestecul de produse $C_4-C_{24}$ obţinut, în care *I* constituie numai 10–15%. 3) Dehidrogenarea butanolului, urmată de o izolare laborioasă a *I* (metoda are importanţă mai ales ca stadiu intermediar în obţinerea butadienei). 4) Cracarea parafinelor solide – procedeu care în prezent devine neeconomic. 5) Procedeul cel mai modern, şi anume procedeul francez „Alphabutol", bazat pe dimerizarea etenei, din care rezultă *I* practic pură. Acest produs este necesar în fabricarea diferitelor sortimente de polietilenă, unde *I* pură este folosită în calitate de comonomer, sau în obţinerea poli-1-butenei. În lucrare sînt prezentate proprietăţile fizico-chimice ale tuturor izomerilor de butenă, producţia de butene pe diferite continente, clasificată după tehnologiile folosite, caracteristicile pentru *I* comercializate şi cantităţile de *I* pură folosite pe continente. Datele arată că în ultimii 10 ani a avut loc o creştere considerabilă a producţiei de I; pentru anii 1990–1995 se aşteaptă o creştere de 8,8% anual.

SZÉCHY, G., Magy. Kém. Lapja, **44**, nr. 12, dec. 1989, p. 552.

I.A.

## APE REZIDUALE

**Valorificarea apelor reziduale de la fabricarea răşinilor fenolice.** S-au cercetat posibilităţile de valorificare a apelor reziduale de la fabricarea industrială a răşinilor fenolice, mai ales de tip novolac, în Polonia. Apele au conţinut cantităţi variabile de fenol, formaldehidă şi metanol. S-a propus o tehnologie de condensare repetată a produselor din apele reziduale, în prezenţă de acid oxalic drept catalizator, respectînd următorii parametri: raport molar fenol:formaldehidă — 1:1,7—2,0, timpul de reacţie — 24 ore la temperatura de reflux, *p*H — sub 1,8. Tehnologia elaborată se aplică de 4 ani în două instalaţii industriale şi permite recuperarea fenolului din ape reziduale în proporţie de 90—95%. Rezultă cantităţi suplimentare de răşini tip novolac de calitate corespunzătoare şi, în acelaşi timp, se realizează epurarea parţială a apelor fenolice contribuind la rezolvarea aspectelor ecologice.

MAJCHRZAK, J., KALEDKOWSKI, B., GRYTA, M., ZBOROWSKI, R. şi JASINSKI, E., Przem. Chem., **68**, nr. 11, 1989, p. 516.

T.A.

## DIVERSE

**Determinarea căldurii specifice a cărbunelui.** Căldura specifică a cărbunelui este o caracteristică importantă pentru diferite procese de încălzire. Valorile comunicate anterior prezintă dezacorduri determinate de metodele experimentale utilizate. Sînt prezentate rezultatele obţinute pentru diverse tipuri de cărbuni, prin metoda calorimetriei diferenţiale (DSC) în creuzete închise, în intervalul de temperatură −50+130°C. Analiza statistică a datelor experimentale şi a informaţiilor publicate dovedesc influenţa temperaturii, a umidităţii şi a substanţelor volatile şi a conţinutului de carbon asupra căldurii specifice a cărbunelui.

CARDILLO, P. şi GALTIERI, A., Riv. dei Comb., **43**, nr. 10, 1989 p. 329.

T.S.

**Influenţa adaosului de fibre de sticlă scurte asupra articolelor din poliamida 6 confecţionate prin injectare sub presiune.** Din cercetarea efectuată a rezultat că, deşi plăcile din poliamidă 6 fără umplutură nu manifestă nici un fel de anizotropie, în cazul materialului compozit, preparat din poliamida 6 hidrolitică de producţie cehoslovacă şi fibre scurte de sticlă, în proporţie de circa 30%, sub formă de plăci injectate sub presiune, se observă o anizotropie considerabilă. Aceasta se datorează faptului că adaosul de fibre de sticlă provoacă o scădere inegală a contracţiei: în direcţia injectării, contracţia reprezintă circa 30% faţă de contracţia poliamidei nearmate, în timp ce, în direcţia perpendiculară, contracţia este de 80% în comparaţie cu cea a materialului nearmat. Fenomenul observat al anizotropiei de contracţie se explică prin dependenţa coeficientului de dilatare liniară a materialului compozit de orientarea materialului de armare.

SOVA, M. şi ULRYCH, F., Plasty a kaucuk, **27**, nr. 1, 1990, p. 9.

T.A.

**Metode dinamice de determinare rapidă a efectului factorilor pro şi anti ai oxidării şi hidrolizei lipidelor în legătură cu stabilizarea eficientă a acestora.** Pe baza oxidării sau hidrolizei accelerate a unor probe paralele de lipide, cu eliminarea acţiunii a factorului studiat respectiv asupra uneia dintre probe, s-au elaborat metodele pentru determinare rapidă a următorilor factori endogeni: efectul prooxidant al complexului de lipoxigenază şi al complexului metalic corespunzător, efectul antioxidant al complexului antioxidant natural, efectul prohidrolitic al complexului lipazei şi altele. Se descriu rezultatele determinării cu ajutorul metodelor elaborate a factorilor menţionaţi pentru unele lipide tipice, cum ar fi uleiul de floarea soarelui, grăsimea de porc, uleiul de soia şi altele. Metodele elaborate contribuie la fundamenarea lucrărilor privind stabilizarea lipidelor prin tratament termic şi folosirea unei compoziţii şi cantităţi optime de antioxidant.

IVANOV, S., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **115**, nr. 19, 1989, p. 697.

I.A.

**Instalaţii fotovoltaice.** În ultimul timp, un interes deosebit se îndreaptă către fotovoltaică, adică transformarea directă la uminii solare în curentul electric Autorul descrie tehnologiile disponibile pentru producerea de celule şi module fotovoltaice şi lucrările efectuate în vederea îmbunătăţirii raportului cost/structură de performanţă. Sînt discutate pe larg cele două tipuri principale de celule solare: celule solare cu strat gros (de ex. din siliciu cristalin) şi celule solare cu strat subţire (de ex. din siliciu amorf), insistîndu-se asupra diferenţelor dintre aceste două tipuri. De asemenea, sînt prezentate celulele solare în tandem, luîndu-se ca exemplu o celulă în tandem din siliciu amorf şi o seleniură de cupru şi iridiu. Urmează o descriere a construcţiilor diferitelor sisteme fotovoltaice, simple şi complexe, de la 100 Wp pînă la 20 kWp, şi se arată etapa de dezvoltare a componentelor esenţiale ale sistemelor. O parte specială a studiului este rezervată aspectelor economice. Sînt discutate costurile unei instalaţii fotovoltaice şi cele pentru generarea curentului electric în comparaţie cu cele pentru o instalaţie convenţională pentru producerea curentului electric. Se ajunge la concluzia că sisteme şi instalaţii fotovoltaice pot fi introduse judicios în unităţi mici, decentrale, pînă în domeniul de kW, pe cînd costurile de energie pentru domeniul MW sînt încă prea ridicate pentru a putea concura cu cele ale producerii electricităţii pe cale convenţională.

STAHL, D., Chem.-Ing.-Tech., **61**, nr. 11, 1989, p. 879.

E.B.

**Calcularea schimbului de radiaţii cu ajutorul metodei Monte-Carlo.** *Teorie şi aplicaţii la sisteme industriale de ardere.* La procesele de ardere, radiaţia termică reprezintă mecanismul dominant de transfer de energie pe peretele camerei de ardere. Calcularea radiaţiei reprezintă, însă, o problemă complexă. Pe de o parte, relaţia de bilanţare pentru intensitatea radiaţiei manifestă un caracter integro-diferenţial, care îngreunează mult rezolvarea numerică, iar, pe de altă parte, proprietăţile optice ale suspensiei în spaţiul de ardere pot fi sesizate numai cu aproximaţie. Din diferitele modele referitoare la schimbul de radiaţii, la care se aplică o tratare numerică formală a relaţiei de bilanţare a radiaţiei, metoda Monte-Carlo prezintă avantajul unei soluţii numerice simple. În articol, după o descriere a schimbului de radiaţii în lumina transportului de energie, a bilanţului de radiaţii şi a proprietăţilor optice ale radiaţiilor, este discutată pe larg metoda Monte-Carlo, care este un tip de model zonal. Sînt prezentate descrierea fenomenologică a modelului Monte-Carlo, modul de modelare a proprietăţilor stocastice, urmărirea radiaţiilor etc. Aplicabilitatea metodei pentru calcularea unor sisteme industriale de ardere este ilustrată prin două instalaţii de ardere: un cazan pentru arderea huilei şi un cazan pentru arderea lignitului. În ambele cazuri se prezintă geometria spaţiului de ardere şi se apreciază fluxul şi eliberarea căldurii pentru ca efortul numeric să fie cît mai mic şi, deci, aplicabilitatea industrială să fie cît mai relevantă. Rezultatele realizate prin similitudine prezintă o bună concordanţă cu valorile obţinute prin măsurători. Descrierile şi discuţiile prezentate se referă la modelări decuplate de transfer de căldură, pentru sisteme industriale de ardere, la care fluxul şi eliberarea căldurii au fost evaluate şi modelate cu aproximaţie în vederea atingerii unei soluţii economice şi, prin aceasta, realizarea unei aplicabilităţi industriale. Pentru probleme speciale, însă, o asemenea modelare nu este suficientă, deoarece fluxul, eliberarea căldurii şi transferul de căldură sînt strîns cuplate între ele. Pentru asemenea situaţii există modele complete pentru flacără şi spaţiul de ardere, la care se introduc de obicei modele pentru flux în modelarea schimbului de radiaţii deoarece acestea pot fi mai uşor cuplate din punctul de vedere al computerizării.

GÖRNER, K. şi DIETZ, U., Chem.-Ing.-Tech., **62**, nr. 1, 1989, p. 23.

E.B.

**Complecşii metalici şi activitatea biologică a medicamentelor.** Formarea complecşilor este strîns legată de procesele biologice. Multe enzime şi metaboliţi sînt complecşi metalic şi enzimele funcţionează, probabil, numai complexate cu

metale. Multe dintre medicamente, fie inițial sau după schimbul metabolic din organism, sînt agenți puternic chelanți și pot forma cicluri stabile de cinci sau șase atomi. Cea mai mare formînd complecși 1:1 și 1:2 cu ionii metalici biologic activi (cel mai frecvent ionii au număr de coordinație șase). Astfel, cel puțin două poziții de coordinare ale ionilor metalici rămîn neutralizate și pot fi folosite în chelarea cu enzime sau cu receptori, rezultînd efectele observate ale medicamentului.

CHAKRAWARTI, P. B., J. Sci. Ind. Res., 48, nr. 11, 1989, p. 529.

T.S.

**Protecția mediului înconjurător integrată în producție — Valorificarea unor substanțe reziduale.** La majoritatea proceselor chimice rezultă produse reziduale gazoase, lichide sau solide. Scopul protecției mediului înconjurător integrată în producție este găsirea unei utilizări judicioase a unor asemenea produse, cu reducerea concomitentă a consumului de materii prime. Pe diferite exemple din producția grupei BASF Ludwigshafen (R.F.G.) se ilustrează modul în care, prin luarea de măsuri adecvate, a putut fi realizată o valorificare materială și energetică a produselor reziduale, cu respectarea directivelor pentru protecția mediului înconjurător. Sînt indicate directivele pentru protecția mediului înconjurător, aspecte ale protecției aditive sau integrate ale mediului înconjurător și prioritățile date acestei protecții la grupa BASF. Exemplele pentru valorificarea produselor reziduale au fost grupate pe categorii: valorificarea materială în locul valorificării energetice (obținerea de olefine din parafine reziduale, obținerea metanolului din gazul rezidual de la producția acetilenei); valorificarea materială în locul dezafectării (obținerea anhidridei maleice din apele reziduale de la fabricarea anhidridei ftalice, obținerea unor produse noi — acid adipic, acid succinic, acid glutaric — din acizi carboxilici reziduali); valorificarea materială și energetică în locul dezafectării (obținerea sodei prin arderea unor reziduuri de producție, folosirea negrului de fum rezidual pentru condiționarea nămolurilor de decantare); valorificarea materială în locul emisiunilor (obținerea dioxidului de sulf din gazele de ardere de la centrale energetice. În finalul articolului sînt arătate succesele înregistrate prin aplicarea diferitelor procedee de recuperare a produselor și energiilor la BASF.

LENZ, H., MOLZAHN, M. și SCHMITT, D. W., Chem. Ing. Tech., 61, nr. 11, 1989, p. 860.

E.B.

**Protecția mediului înconjurător integrată în producție — Micșorarea cantității de substanțe reziduale ilustrată prin exemple.** În industria chimică se manifestă de ani de zile străduința de a dezvolta procedee de producție care necesită un minim de materii prime și din care să rezulte totodată un minim de produse reziduale. La substanțe reziduale este vorbă de produse secundare nedorite, șarje greșite, consumuri superioare de auxiliari și energii. În toate cazurile trebuie avută în vedere o dezafectare depoluantă pentru mediu a acestor resturi. De multe ori puncte de vedere ecologice predomină o economicitate superioară. Măsurile pentru micșorarea cantităților de substanțe reziduale nu pot fi subordonate totdeauna măsurilor primare, reciclării, valorificării sau distrugerii. De multe ori, marea industrie chimică, cu structurile ei ramificate ale producției, prezintă posibilități de a reduce simțitor cantitățile de produse reziduale prin includerea unor procese de producție. Două exemple din practică ilustrează aceste posibilități: micșorarea cantităților de ape reziduale cu conținut de sare, rezultate în procese de producție; combinarea dezafectării nămolurilor de decantare cu cea a reziduurilor lichide. În multe procese chimice rezultă, ca produs rezidual, acid clorhidric, care, negăsind utilizare, este neutralizat cu hidroxid de sodiu sau var formînd ape reziduale cu conținut mare de sare. Tendința recuperării clorului și hidrogenului, precum și a micșorării cantității de reziduuri din ape, a condus la dezvoltarea unui procedeu de recuperare descris pe exemplul fabricării toluilendiizocianatului. Astfel, în uzinele Bayer Leverkusen (R.F.G.), gazele reziduale rezultate la fosgenarea toluilendiaminei, care, pe lîngă acid clorhidric, conțin urme de componente organice, sînt supuse unei electrolize. Hidrogenul și clorul rezultat, după purificare, sînt trecute în producție: hidrogenul la obținerea toluilendiaminei, iar clorul la fabricarea fosgenului, din care, prin reacția cu toluilendiamină se obține ca produs final toluilendiizocianat. În modul acesta, clorul este recuperat în proporție de 97—98%. Tot la Bayer, rezultă anual cantități enorme de nămoluri de decantare cu un conținut de circa 60% apă. Totodată se produc și uneori reziduuri cu conținut de clor. Ca urmare a cercetărilor s-a ajuns la o rezolvare a ambelor probleme de depozitare și dezafectare prin combinarea unui cuptor cu etaje cu o cameră de combustie. Se produc deshidratări și arderi, ajungîndu-se în final la cenuși, care necesită un spațiu de depozitare cu mult mai mic decît nămolurile. Totodată, căldura este recuperată pentru obținere de abur.

BAKAY, T. și DOMNICK, K., Chem. Ing. Tech., 61, nr. 11, 1989, p. 867.

E.B.

**O reacție chimică periculoasă între etilenglicol și băi de cromare.** Într-o instalație de cromare a avut loc o reacție cu degajare de căldură și debordarea băii de cromare cu aruncarea de sedimente care s-a datorat unei amestecări accidentale a lichidului de răcire — etilenglicol diluat, de 10%, care în mod obișnuit circulă în serpentine, cu lichidul din baia de cromare (amestec de acizi cromic, boric și oxalic, de bicromat și azotat de sodiu). Întrucît în astfel de instalații sau în instalații similare în care se răcește un mediu oxidant puternic cu etilenglicol (chiar diluat) sau alt agent de răcire organic, există totdeauna un pericol de contact între aceste sisteme, se propune ca în aceste cazuri să se prevadă răcire cu dublu circuit: agentul de răcire organic să răcească apă într-o cuvă de răcire izolată, apă, care să fie recirculată în serpentinele de răcire ale instalației tehnologice propriu zise.

* * * Travail & Sécurité, nr. 1, 1990, p. 29.

I.A.

**Probleme de sănătate în producția de fibre artificiale organice.** Sub auspiciile Institutului Național pentru cercetare și securitate (a muncii) din Franța a avut loc un simpozion de trei zile avînd ca obiect protecția muncii în domeniul producției de fibre artificiale organice (FA). Cele 27 de comunicări s-au axat pe trei direcții mari: 1) Acțiunea nocivă a diferitelor tipuri de FA ca atare, relevîndu-se că toxicitatea respiratorie a diferitelor tipuri de fibre în mediul de fabricație poate uneori să ducă la îmbolnăviri profesionale semnalîndu-se, de ex., cazuri de astm. 2) Toxicitatea $CS_2$ și $H_2S$ care apar în producția viscozei; în afara acțiunii toxice propriu zise a $H_2S$ a fost pus în evidență și un efect de sinergism dintre acesta și $CS_2$, ceea ce pune probleme speciale în privința acțiunilor preventive din industria viscozei. 3) Acțiunea nocivă a altor substanțe din industria FA. S-a arătat că există o puternică accentuare a acestei acțiuni în condițiile unor temperaturi mai ridicate ale mediului de lucru, fie și numai cu 10°C. O atenție deosebită s-a acordat problemelor de nocivitate a dimetilformamidei (DMF). Deși există unele date privind efectul carcinogen și teratogen al DMF, nu există posibilitatea de a dovedi un risc profesional cert la folosirea acestei substanțe.

* * * Travail & Sécurité, nr. 1, 1990, p. 12.

I.A.

**Informarea de brevete ca factor de inspirație în progresul tehnic și științific.** Se descrie o serie de măsuri organizatorice realizate în Polonia în vederea punerii la dispoziția industriei și cercetării științifice în domeniul chimiei a posibilităților ample de informare din brevete. Încă din anul 1975 s-a achiziționat un serviciu de informare curentă din brevete al firmei DERVENT Publications Ltd. și pe baza acestuia s-a organizat și s-a introdus în practică un sistem propriu de informare de brevete „INPACHEM"; acesta este descris detaliat. Ținînd seama de importanța crescîndă a problemelor ecologice, începînd din anul 1987 se editează în limba polonă un buletin de brevete referitoare la „Protecția mediului".

GUBALA, E., Chemik, 42, nr. 8, 1989, p. 215.

T.A.

**Piaţa de produse petroliere din Iugoslavia în 1988.** Cererea de produse petroliere pe piaţa iugoslavă în anul 1988 a rămas în principal la nivelul anului 1987 oprindu-se astfel creşterea de la 13,43 mil. t în 1983 la 15,3 mil. t în 1987. A crescut consumul de benzină auto cu 3% şi consumul de păcură pentru uz casnic cu 17%, iar consumul de motorină a scăzut cu 7%. Sînt indicate, cu detalii, vînzările diferitelor produse petroliere în Iugoslavia în anii 1980—1988.

BRAJCIC, V., Nafta (Zagreb), **40**, nr. 9, 1989, p. 521.

T.A

**REACCS şi MACCS — ca o bancă de date „in house" referitoare la reacţii şi combinaţii chimice.** Se analizează programele REACCS şi MACCS elaborate de firma Molecular Design Ltd. în 1982, care permit stocarea şi regăsirea informaţiilor de literatură pertinente. Caracteristici: introducerea grafică a structurilor chimice, regăsire pe bază de elemente de structură şi cuvinte-cheie, posibilitatea de a extinde regăsirea informaţiilor şi la sinteze de mai multe faze, informaţii despre reacţii individuale suficiente pentru realizarea lor chiar în absenţa datelor originale de literatură, viteza mare de regăsire folosind hardware nu prea scumpă. În lucrare se înşiră sursele de date referitoare la aceste programe şi se dau exemplificări pentru modul de aplicare a programelor.

GUNDA, T., Magy. Kém. Folyoirat, **95**, nr. 11, nov. 1989, p. 492.

A.I.

**Caracteristici ale tehnicii securităţii şi însemnătatea lor pentru planificarea şi funcţionarea unor instalaţii chimice.** Instalaţiile chimice trebuie proiectate şi trebuie să funcţioneze ca instalaţii sigure, identificîndu-se pericolele potenţiale şi luîndu-se măsuri adecvate pentru stăpînirea lor. Potenţialul de pericol într-o instalaţie chimică este influenţat de o serie de factori, în esenţă de substanţele introduse în instalaţie şi de reacţiile care se desfăşoară în aceasta. Una din premizele pentru recunoaşterea pericolelor este cunoaşterea proprietăţilor substanţelor. În acest sens trebuie cunoscute nu numai datele fizice, proprietăţile chimice, datele toxicologice şi ecotoxicologice, ci şi caracteristicile de tehnica securităţii ale substanţelor mînuite în instalaţie, pentru ca pe baza acestor caracteristici să se poată lua măsuri de securitate. În articol se face o privire de ansamblu referitoare la cele mai importante caracteristici ale tehnicii securităţii care se referă la pericolele de aprindere şi explozie ale unor substanţe sau amestecuri reactante. Se discută aplicarea caracteristicilor tehnicii securităţii în cazul fabricării unui granulat organic, luat ca exemplu ilustrativ.

[illegible]OLD, W. şi LÖFFLER, U., Chem.Ing.Tech., **62**, nr. 2, febr. [illegible].

E.B.

**[illegible] în industria chimică. I, II.** Legat de catastrofele provocate de incendii în industria chimică (ex. Bhopal, Basel SANDOZ) s-au elaborat recomandări privind depozitarea în condiţii de siguranţă maximă a substanţelor chimice ca: 1) Compatibilitatea substanţelor depozitate în acelaşi loc (de obicei nu se acordă atenţie acestei cerinţe pentru substanţele solide). 2) Măsuri speciale pentru substanţele care, prin amestecare cu apă de stingere canalizată, pot duce la urmări ecologice grave (acizi, baze, substanţe toxice, ierbicide etc.). 3) Separarea strictă a depozitelor de substanţe toxice. 4) Separarea spaţiilor de depozitare a lichidelor inflamabile de acelea de manipulare chiar şi a cantităţilor mici (umplere de rezervoare, bidoane, butoaie etc.). 5) Atenţie la inflamabilitatea unor ambalaje chiar pentru substanţele ce nu prezintă pericol de incendiu deosebit. Se expun recomandări privind proiectarea spaţiilor de depozitare, măsuri organizatorice pentru depozitare, semnalizarea incendiilor etc. În partea I a lucrării se indică măsuri de prevenire şi stingere a incendiilor (clasificarea pericolului de incendiu, incompatibilităţi pentru unele mijloace de stingere, condiţii speciale de depozitare, condiţii de stingere inclusiv echipamentul de protecţie ce trebuie folosit) pentru 43 substanţe, în general neuzuale. În partea II se prezintă temperaturile minime de autoaprindere pentru peste 400 de substanţe organice.

FRENDL, G., Magy Kém. Lapja, **44**: I — nr. 10, oct. 1989, p. 472; II — nr. 11, nov. 1989, p. 516.

I.A.

**Studiul proprietăţilor visco-elastice ale unei răşini epoxidice cu inflamabilitate redusă.** S-a cercetat influenţa unor adaosuri de fenilglicidileteri cloruraţi şi bromuraţi, în proporţie de 10, 20 şi 30%, ca încetinitori de ardere, asupra proprietăţilor termomecanice ale răşinii epoxidice ChS Epoxy 15 cu masă moleculară scăzută, de producţie cehoslovacă, întărită cu 4,4'-diaminodifenilmetan. S-a găsit că substanţele experimentate exercită o influenţă netă asupra comportării materialului în stare vitroasă şi elastică. Aditivii studiaţi au un efect plastifiant la temperaturi superioare celei de tranziţie vitroasă, în timp ce la temperaturi mai scăzute, ele duc la creşterea rigidităţii sistemelor modificate.

HORAK, O. şi MACH, M., Plasty a kaučuk, **26**, nr. 11, nov. 1989, p. 321.

T.A.

**Îndepărtarea mercurului din îmbrăcămintea de protecţie.** În vederea rezolvării problemei de demercurizare a îmbrăcămintei de protecţie a lucrătorilor din secţii de electroliză cu mercur, s-a elaborat o metodă de tratare cu soluţie „Sulka" — pe bază de polisulfură de calciu. Metoda nu duce la deteriorarea ţesăturilor. Mercurul se îndepărtează în proporţie de 99,998% şi concentraţia vaporilor de Hg deasupra ţesăturii este de 3 $\mu g/m^3$. Soluţia se poate refolosi de 4 ori, după care soluţia epuizată se neutralizează prin tratare cu sulfat feros. Metoda este brevetată.

POHAJDA, J., Chem. Prum., **39**, nr. 10, oct. 1989, p. 538.

T.A.

**Rezistenţa mănuşilor de protecţie faţă de solvenţi industriali. Rezultate obţinute cu acetat de etilglicol.** S-a studiat rezistenţa mănuşilor de protecţie faţă de solvenţi industriali, folosind acetatul de etilglicol drept model de solvent. Lucrările efectuate s-au referit la: 1) Permeabilitatea mănuşilor faţă de solvent, exprimată în procente de volum de solvent reţinut în 24 h într-o mănuşă întoarsă şi umplută cu solvent; mănuşile care reţin sub 50% solvent nu se recomandă a fi utilizate deloc. 2) Viteza de trecere a solvenţilor prin materialul mănuşii, care se măsoară printr-un procedeu specific, indicat în lucrare, ce constă din determinarea cantităţii de solvent ce trece prin mănuşă în intervale de timp de la 3 la 168 ore; nu se recomandă folosirea mănuşilor care permit trecerea de peste 60% din solvent în 3 ore. 3) Degradarea mănuşilor prin înmuiere în solvent şi o concomitentă uzură mecanică (se urmăreşte ruperea, eroziunea, gonflarea sau întărirea materialului de confecţie a mănuşilor ca şi pierderea în greutate a acestora după ce două degete ale mănuşii introduse în solvent au fost frecate între ele timp de 168 ore); — s-a stabilit o scară de evaluare a calităţilor materialului pentru aceste probe. În lucrare se prezintă rezultatele obţinute pentru un număr mare de mănuşi clasificate după firma furnizoare şi după natura elastomerului folosit. În această ultimă privinţă rezultatele optime le-au dat mănuşile din polietilenă laminată, urmată de PVC, policloropren, alcool polivinilic şi altele.

BARAT, F. şi MAHIEU, J.-C., Travail & Sécurité, nr. 2, febr. 1990, p. 179.

I.A.

**REVISTA DE CHIMIE**

Nelia Mihăilă (redactor şef), Victoria Antoniu (secretar principal de redacţie) Magdalena Georgescu (redactor de rubrică)

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77 131 Bucureşti, CP 12—202, telefon 37 25 93 telex 10944 ichim.
Administraţia: I.A.P.P.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV: telefon 38 53 55 sau 37 65 00, int. 148; cont virament 30.14.1.05.01, B. N. R. filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia — sector export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376 — prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

CDAI cp

CENTRUL DE DOCUMENTARE SI ANALIZA
INFORMATIILOR PENTRU CHIMIE SI PETROCHIMIE

**CENTRUL DE DOCUMENTARE ŞI ANALIZA INFORMAŢIILOR PENTRU CHIMIE ŞI PETROCHIMIE** vă asigură, prin **sistemul modern şi complex de informare** implementat, înlăturarea barierelor de spaţiu, timp şi limbă ridicate de volumul imens de informaţii generate pe plan mondial în domeniul activităţii Dvs.

- **CDAI-CP** întreţine cea mai mare şi mai completă **memorie bibliotecară specializată** din ţară: cca 1.000 colecţii ale principalelor reviste editate pe plan mondial, 50.000 volume cărţi şi enciclopedii, 17 colecţii ale celor mai mari servicii de referare din lume
- **CDAI-CP** exploatează, în regim automatizat, **două baze de date:** „Chemical Abstracts Service" (cca 7.200.000 înregistrări) şi „Produse chimice şi petrochimice din import" (cca 11.000 înregistrări)
- **CDAI-CP** asigură **documentarea pe probleme curente, retrospective, generale şi tematice,** precum şi de interes prioritar ale ramurii prin publicaţii şi servicii specifice
- **CDAI-CP** desfăşoară o **activitate de analiză a informaţiilor,** evaluare critică şi generare de noi informaţii, prin elaborarea de studii analitice, sinteze, prognoze
- **CDAI-CP** dispune de o echipă de specialişti, documentarişti, traducători, informaticieni care stau la dispoziţia utilizatorilor pentru a le facilita accesul la informaţii
- **CDAI-CP** promovează introducerea **tehnicilor informaţionale moderne** în activitatea de informare şi documentare şi organizează, în colaborare cu factorii interesaţi, forme de **pregătire şi perfecţionare profesională în acest domeniu**

*

Accesul la sistemul nostru de informare, respectiv la produsele şi serviciile oferite, se face pri **afiliere, abonamente, contracte şi comenzi,** negociat cu beneficiarii (în funcţie de tiraj, tematică şi volu mul informaţiilor).

Informaţiile pe care le puteţi obţine devenind **utilizator efectiv al sistemului nostru** constitui mijloc pentru atingerea obiectivelor care c nează succesul:

- informare completă
- performanţe îmbunătăţite
- competitivitate crescută
- activitate mai eficientă

Adresa noastră este:
**Calea Plevnei** 139, **Sector** 6
77131 **Bucureşti — România**
**Telex** 10944 **ichim**
**Telefon:** 37 25 93; 37 65 00/130; 123.

# ROMANIAN TYRES

## COMFORT, SECURITY, LONG-RANGE ON ANY ROAD!

The Romanian tyre-manufacturing industry offers for export high quality products, under world-wide known trade marks Danubiana and **VICTORIA**

*From the export list:*

- Radial car tyres, steel belted — D210, D218, D310.
- Radial car tyres, textile belted — D91, D201, D202.
- Radial lorry tyres, steel belted and all-steel — D410, D510, D530.
- Lorry tyres, cross-ply — V78, V95, V122, D135, D136.
- Tyres for tractors and other agricultural machines, bias and radial construction.

## EXPORTER:

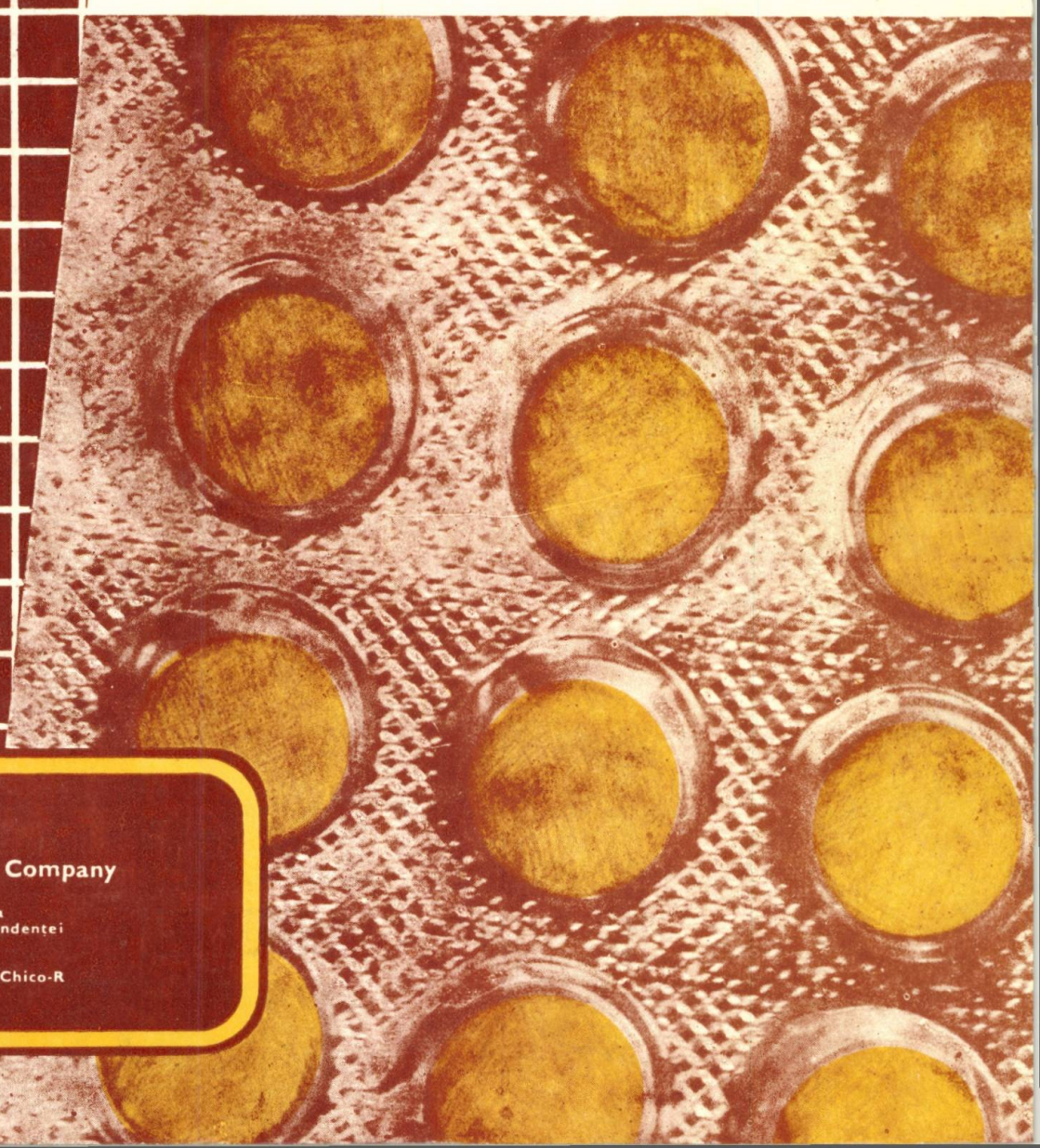
**DANUBIANA — Foreign Trade Company**

Bucharest — Romania ● 10, Republicii Blvd. ● P.O.B.: 1—74
Phone: 15.60.51/15.60.52. ● Telex: 11184/11697 Danex-R

# ROMANIAN DRUGS

## TRADE MARKS KNOWN VORLD-WIDE

- GEROVITAL H3® — general stimulant for metabolism.
- ASLAVITAL® — growth stimulant for children.
- BOICIL® — antialgic, decontractant, antirheumatic.
- TROFOPAR® — hepatoprotective, hepatotrophic.
- RODILEMID® — herpes medication.
- APILARNIL® — complex tonic, based on bee products.




Exporter:

**CHIMICA**
**Foreign Trade Company**

Bucharest – Romania
202 A, Splaiul Independenței
P.O.B.: 3915
Telephone: 49.43.35
Telex: 011489/010073 Chico-R
Fax: 49.67.85

E 1446

9 .90

# REVISTA DE CHIMIE

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC

București
România
Septembrie 1990
vol. 40 — pag. 673 — 764
Chem. Abs.
RCBUAU 41(9) 673 — 764 (1990)

Our "family" is large; we have friends everywhere — but this is only natural because one never can do without us!

# TECHNICAL RUBBER ARTICLES

from ROMANIA

## Industry · Agriculture · Cars

car items ● profiled & pressed gaskets, joints & joint packings, O-rings, sleeves, fittings, pipes, tubes, slabs ● technical sheets & plates ● automobile floor-mats ● low-, medium & high-pressure hoses ● cone & drive belts ● conveyer belts ● and others of the "family"

*Not only common sense teaches us small things may solve big problems — technical rubber articles do, too!.*

For info please address to:

Danubiana

DANUBIANA Foreign Trade Company
Bucharest-Romania ● 10 Republicii Blvd. ● Phone: 15 60 51/15 60 52
● Telex: 11184/11697 Danex-R ● P.O.B.: 1—74 ● Fax: 167947

# REVISTA DE CHIMIE

**Bucureşti • România**

**Septembrie 1990**
**vol. 41, pag. 673 – 764**
**Chem. Abs.:**
**RCBUAU 41 (9) 673–764 (1990)**

# 9



V. V. JINESCU

**Principiul energiei critice. VII. Aplicaţii în cazul solicitării în condiţii de fluaj** 677

B. OLTEANU

**Probleme actuale în prelucrarea ţiţeiului. IV. Procese de conversie termo-catalitică a distilatelor grele şi a păcurii** 683

E. CATANĂ, I. MATEESCU, V. GIURCĂNEANU, T. BOTA

**Studiul extracţiei fenolilor din resurse cocsochimice** 691

C. VLASE, E. DIACONU, A. VLASE şi E. URSESCU

**Procedeu de obţinere a etilsuccinatului de eritromicină. Modelare şi optimizare** 696

I. SEBE şi I. LĂZĂRESCU

**Pigmenţi organici derivaţi de la 4-N,N'-dietil sulfonamido-2-metoxi-5-metilanilină** 700

M. NECHIFOR, G. POPESCU, C. NEACŞU, B. ALBU, N. LUCA şi G. NECHIFOR

**Membrane în procesele de separare. IV. Aplicaţii ale membranelor de micro-şi ultrafiltrare la purificarea coloranţilor** 703

R. VLĂDEA, L. RUSNAC, T. ŞICLOVAN şi T. TODINCA

**Absorbţia dioxidului de carbon în soluţii apoase de monoetanolamină în coloane echipate cu promotori statici de amestecare** 708

C. BEJAN, R. CĂTUNEANU şi L. STOICA

**Procedeu de obţinere a acidului fosforic pur din acidul fosforic umed** 713

A. G. MATEESCU şi D. MATEESCU

**Influenţa acidului fosforic şi a acidului percloric asupra electroformării electrozilor bateriilor plumb-acid sulfuric** 719

A. WOINAROSCHY

**Simularea dinamică a proceselor de absorbţie însoţită de reacţie chimică. II.** 724

M. CONTINEANU şi O. CONSTANTINESCU

**Utilizarea spectroscopiei de RMN pentru determinarea concentraţiei soluţiilor de poliacrilamidă** 727

I. CIUCANU, G. LUCA, V. BORBELY şi D. TODOROV

**Analiza calitativă şi cantitativă a helebrinei din extractele de *Helleborus Purpurascens*** 731

M. BABĂU

**Studiul comparativ al comportării la coroziune a depunerilor de zinc obţinute din băi acide, slab acide şi cianurice** 735

**SCURTE COMUNICARI**

M. TRIFAN

**Oxidarea antracenului cocsochimic cu soluţii de acid azotic** 741

I. LINGVAY şi M. LUNGU

**Studiul comportării anodice a titanului în soluţii de clorură de sodiu** 742

**Biotehnologie 744 • Brevete 712, 740 • Documentare 755 • Noutăţi pe meridiane 747 • Recenzii 695 • Cronică 707**

# INHALT

V. V. JINESCU

**Prinzip der kritischen Energie. VII. Anwendungen im Fall der Beanspruchung unter Krichbedingungen** 677

B. OLTEANU

**Gegenwärtige Probleme in der Erdölverarbeitung. IV. Thermokatalytische Umsetzungsverfahren für schwere Destillationsprodukte und Heizöl** 683

E. CATANĂ, I. MATEESCU, V. GIURCĂNEANU, T. BOTA,

**Untersuchung der Extraktion der Phenole aus koksochemischen Quellen** 691

C. VLASE, E. DIACONU, A. VLASE, E. URSESCU

**Herstellungsverfahren von Eritromicynethylsuccinat. Modellierung und Optimierung** 696

I. SEBE, I. LĂZĂRESCU

**Organische von 4-N,N'-Diethylsulfonamid-2-methoxy-5-methylanilin anfallende Pigmente** 700

M. NECHIFOR, G. POPESCU, C. NEACŞU, B. ALBU, N. LUCA, G. NECHIFOR

**Membrane im Trennprozess. IV. Anwendung der Mikro- und Ultrafiltrierungsmembrane zur Farbstoffreinigung** 703

R. VLĂDEA, L. RUSNAC, T. SICLOVAN, T. TODINCA

**Absorption von Kohlenstoffdioxyd in wässerigen Monoethanol aminlösungen in mit statischen Mischungsinitiatoren aus gerüsteten Säulen** 708

C. BEJAN, R. CĂTUNEANU, L. STOICA

**Herstellungsverfahren von reiner Phosphorsäure aus nasser Phosphorsäure** 713

A. G MATEESCU, D. MATEESCU

**Einfluss der Phosphorsäure und der Perchlorsäure auf die Elektrobildung der Elektroden der Blei-Schwefelsäurbatterien** 719

A. WOINAROSCHY

**Dynamische Simulation der von chemischer Reaktion beglei teten Absorptionsprozesse. II.** 724

M. CONTINEANU, O. CONSTANTINESCU

**Anwendung der NMR-Spektroskopie zur Bestimmung der Konzentration der Polyakrylamidlösungen** 727

I. CIUCANU, G. LUCA, V. BORBELY, D. TODOROV

**Quantitative und qualitative Analyse von Helebrin aus den Heleborus Purpurascens-Extrakten** 731

M. BABĂU

**Vergleichende Untersuchung des Korrosionsverhaltens der Zinkablagerungen aus saueren, schwach saueren und cyanidhaltigen Bädern** 735

KURZBERICHTE

M. TRIFAN

**Oxydation von koks-chemischem Anthrazen mit Salpetersäurelösungen** 741

I. LINGVAY, M. LUNGU

**Untersuchung des anodischen Verhaltens von Titan in Natriumchloridlösungen** 742

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista Materiale Plastice, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 12—202, România.

# SOMMAIRE

V V. JINESCU

**Principe de l'énergie critique. VII. Applications au cas de la sollicitation dans les conditions de fluage** 677

B. OLTEANU

**Problèmes actuels au traitement du brut. IV. Processus de conversion thermo-catalytique des distillats lourds et du fuel** 683

E. CATANĂ, I. MATEESCU, V. GIURCĂNEANU, T. BOTA

**Etude de l'extraction des phénols des ressources coke-chimiques** 691

C. VLASE, E. DIACONU, A. VLASE, E. URSESCU

**Procédé d'obtention de l'éthylsuccinate d'érythromycine. Modelage et optimisation** 696

I. SEBE, I. LĂZĂRESCU

**Pigments organiques dérivés de 4-N,N'-diéthyle sulfonamido-2-méthoxy-5-méthylaniline** 700

M. NECHIFOR, G. POPESCU, C. NEACŞU, B. ALBU, N. LUCA, C. NECHIFOR

**Membranes au processus de séparation. IV. Application des membranes de micro et ultrafiltration à la purification des colorants** 703

R. VLĂDEA, L. RUSNAC, T. ŞICLOVAN, T. TODINCA

**Absorption du dioxyde de carbon en solutions aqueuses de monoéthanolamine en colonnes équipées à promoteurs statiques de mélangeage** 708

C. BEJAN, R. CĂTUNEANU, L. STOICA

**Procédé d'obtention de l'acide phosphorique pur de l'acide phosphorique humide** 713

A. G. MATEESCU, D. MATEESCU

**Influence de l'acide phosphorique et de l'acide perchlorique sur l'électoformation des électrodes des batteries plomb acide sulfurique** 719

A. WOINAROSCHY

**Simulation dynamique des processus d'absorption accompagnée par réaction chimique. II.** 724

M. CONTINEANU, O. CONSTANTINESCU

**Utilisation de la spectroscopie RMN pour la détermination de la concentration des solutions de polyacrylamide** 727

I. CIUCANU, G. LUCA, M. BORBELY, D. TODOROV

**Analyse qualitative et quantitative de la hélébrine des extracts de Helleborus Purpurascens** 731

M. BABĂU

**Etude comparatif du comportament à la corrosion des dépôts de zinc obtenus des bains acides, faiblement acides et cyanuriques** 735

BRÈVES COMMUNICATIONS

M. TRIFAN

**Oxydation de l'anthracène coke-chimique à solutions d'acide azotique** 741

I. LINGVAY, M. LUNGU

**Etude du comportement anodique du titane en solution de chlorure de sodium** 742

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista Material Plastice, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 12—202, România.

# CONTENTS


V. V. JINESCU
**Principle of Critical Energy. VII. Application to the Case of Stress under Creeping Conditions** 677

B. OLTEANU
**Up-to-date Problems in Crude Processing. IV. Thermal and Catalytical Conversion Processes for Heavy Distillates and Naphta** 683

E. CATANĂ, I. MATEESCU, V. CIURCĂNEANU,
**Study of Phenol Extraction from Coke-chemical Sources** 691

C. VLASE, E. DIACONU, A. VLASE, E. URSESCU
**Obtaining of Erythromicin Ethylsuccinate Modelling and Optimization** 696

I. SEBE, I. LĂZĂRESCU
**Organic Pigments Derived from 4-N-N'-Diethyl Sulphamide-2-Methoxy-5-Methylanilline** 700

M. NECHIFOR, G. POPESCU, C. NEACŞU, B. ALBU, N. LUCA, G. NECHIFOR
**Membranes in Separation Process. IV. Applications of Micro- and Ultrafiltration Membranes to Dyes Purification** 703

R. VLĂDEA, L. RUSNAC, T. SICLOVAN, T. TODINCĂ
**Absorption of Carbon Dioxide in Monoethanolamine Aqueous Solution in Columns Equipped with Static Mixing Promoteurs** 708

C. BEJAN, R. CĂTUNEANU, L. STOICA
**Obtaining of Pure Phosphoric Acid from Wet Phosphoric Acid** 713

A. G. MATEESCU, D. MATEESCU
**Influence of Phosphoric Acid and of Perchloric Acid on Electroformation of Electrodes of Lead-Sulphuric Acid Batteries** 719

A. WOINAROSCHY
**Dynamic Simulation of Absorption Processes Accompanied by Chemical Reaction. II** 724

M. CONTINEANU, O. CONSTANTINESCU
**Utilization of NMR Spectroscopy for the Determination of Polyacrylamide Solutions Concentration** 727

I. CIUCANU, C. LUCA, V. BORBELY, D. TODOROV
**Qualitative and Quantitative Analysis of Helebrine from Helleborus Purpurascens Extracts** 731

M. BABĂU
**Comparative Study of Corrosion Behaviour of Zinc Deposition Obtaining from Acid, Slightly Acid and Cyanidic Baths** 735

BRIEF REPORTS

M. TRIFAN
**Oxidation of Coke-Chemical Anthracene with Azotic Acid Solutions** 741

I. LINGVAY, M. LUNGU
**Anodic Behaviour of Titanium in Sodium Chloride Solution** 742



The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139. C.P 12–202, România


# СОДЕРЖАНИЕ


В. В. ЖИНЕСКУ
**Принцип критической энергии. VII. Применение в случаях нагрузок в условиях ползучести** 677

Б. ОЛТЯНУ
**Актуальные вопросы переработки нефти. IV. Процессы термокаталитической конверсии тяжёлых дистиллятов и мазута** 683

Э. КАТАНЭ, И. МАТЕЕСКУ, В. ДЖУРКЭНЯНУ, Т. БОТА,
**Изучение извлечения фенолов из коксохимических ресурсов** 691

К. ВЛАСЕ, Э. ДИАКОНУ, А. ВЛАСЕ, Э. УРСЕСКУ
**Метод получения этилсукцината эритромицина. Моделирование и оптимизация** 696

И. СЭБЭ, И. ЛЭЗЭРЕСКУ
**Органические пигменты производные 4-N, N'-диэтилсульфамидо-2-метокси-5-метиланилина** 700

М. НЕКИФОР, Г. ПОПЕСКУ, К. НЕАКШУ, В. АЛБУ, Н. ЛУКА, Г. НЕКИФОР
**Мембраны в процессе разделения. IY. Использование микро-и ультра-фильтровальных мембран при очистке красителей** 703

Р. ВЛЭДЯ, Л. РУСНАК, Т. ШИКЛОВАН, Т. ТОДИНКЭ
**Абсорбция диоксида углерода водными растворами моноэтаноламина в колоннах оборудованных статическими промоторами перемешивания** 708

К. БЕЖАН, Р. КЭТУНЯНУ, Л. СТОЙКА
**Способ получения чистой фосфорной кислоты из влажной фосфорной кислоты** 713

А. Г. МАТЕЕСКУ, Д. МАТЕЕСКУ
**Влияние фосфорной и хлорной кислот на электроформирование электродов батарей свинец-серная кислота** 719

А. ВОЙНАРОСКИ
**Динамическое симулирование процессов абсорбции, сопровождаемой химической реакцией. II** 724

М. КОНТИНЕАНУ, О. КОНСТАНТИНЕСКУ
**Использование спектроскопии ЯМР для определения концентрации растворов полиакриламида** 727

И. ЧУКАНУ, Г. ЛУКА, В. БОРБЕИ, Д. ТОДОРОВ
**Количественный и качественный анализ гелебрина из экстрактов** 731

М. БАБЭУ
**Сравнительное изучение поведения по отношению к коррозии цинковых покрытий, полученных при помощи кислых, слабо кислых или цианидных ванн** 735

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

М. ТРИФАН
**Окисление коксохимического антрацена растворами азотной кислоты** 741

И. ЛИНГВАЙ, М. ЛУНГУ
**Изучение анодного поведения титана в растворах хлорида натрия** 742



Желающие вступить в перьписку авторами могут обртиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P .2–202, România

# CENTRUL DE PERFECŢIONARE PROFESIONALĂ, CONSULTANŢĂ ŞI MANAGEMENT PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ŞI PETROCHIMICĂ

**CENTRUL DE PERFECŢIONARE PROFESIONALĂ, CONSULTANŢĂ ŞI MANAGEMENT PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ SI PETROCHIMICĂ** asigură, prin profilul său complex, servicii pentru pregătirea profesională, studii şi consultanţă de înaltă calitate tuturor celor interesaţi.

Folosind concepte moderne de management şi de pregătire profesională, Centrul de Perfecţionare Profesională, Consultanţă şi Management acţionează, ca:

— Iniţiator al introducerii noului în industria chimică şi petrochimică

— Catalizator al schimbării la toate nivelele

— Factor de punere în valoare, la potenţial maxim a „OMULUI"

— Vector de progres.

Dispunînd de un personal bine instruit, Centrul de Perfecţionare Profesională, Consultanţă şi Management vă poate asigura:

● **PERFECŢIONAREA PREGĂTIRII PROFESIONALE A:**

**Personalului de conducere:**

— directori
— şefi de compartimente de concepţie şi funcţionale
— şefi de secţii, instalaţii, ateliere etc.

**Specialiştilor:**

— ingineri, economişti, jurişti, psihologi, subingineri etc.
— tehnicieni, maiştri, cadre economice cu studii medii
— personal de specialitate ce necesită pregătire şi atestare PRAM şi ANTIEX

● **CONSULTANŢĂ ÎN MANAGEMENT ŞI ÎN PROBLEME TEHNICO-ECONOMICE**

— analize diagnostic
— expertize
— studii şi proiecte de perfecţionare

● **EFECTUAREA DE STUDII, vizînd:**

— promovarea conceptelor şi tehnicilor moderne de management
— modernizarea tehnologiilor şi proceselor tehnologice
— perfecţionarea proceselor şi fluxurilor de producţie
— modernizarea complexă, reprofilarea şi restructurarea unităţilor industriale
— evoluţia structurii socio-profesionale a personalului şi a cerinţelor de perfecţionare şi orientare profesională
— introducerea şi generalizarea metodologiilor şi instrumentarului modern al disciplinelor economice şi psiho-sociologice
— îmbunătăţirea şi implementarea metodelor active, participative, de instruire a adulţilor.

● **ACORDAREA DE ASISTENŢĂ METODOLOGICĂ** privind:

— consultanţă şi management în probleme tehnico-economice
— organizarea şi desfăşurarea pregătirii şi perfecţionării proprofesionale
— efectuarea de studii de management tehnice, tehnologice, economice etc.

● **COOPERAREA CU INSTITUŢII SI ORGANISME NAŢIONALE SI INTERNATIONALE** ce desfăşoară activităţi similare.

***

Centrul de Perfecţionare Profesională, Consultanţă şi Management promovează introducerea de tehnici şi metode moderne de conducere şi organizează, în colaborare cu factorii interesaţi, forme de pregătire şi perfecţionare profesională adecvate fiecărui caz în parte.

Informaţii detaliate privind structura şi conţinutul cursurilor şi a serviciilor oferite pot fi solicitate la secretariatul centrului.

Adresa noastră este:
**Splaiul Independenţei 202A, Sector 6**
77131 **Bucureşti — România**
**Telex** 11171
**Telefon** 37.52.09
38.20.65/289

VALERIU V. JINESCU

# Principiul energiei critice

## VII. Aplicații în cazul solicitării în condiții de fluaj

C.Z.: 621.3.013.1

*În continuarea seriei de lucrări privind aplicațiile tehnice ale principiului energiei critice se tratează problema calculului în condiții de fluaj. În acest sens, se fac referiri la: efectele solicitării în condiții de fluaj, energia specifică și degradarea materialului produsă în condiții de fluaj, solicitări simple (cu tensiuni normale sau tangențiale) în condiții de fluaj. Se scriu expresiile degradării produse de solicitarea în condiții de fluaj. Pe această bază, se stabilesc expresiile grupărilor critice și a grupărilor admisibile de solicitări simple. Lucrarea cuprinde și exemple de aplicare a relațiilor stabilite pe cale teoretică.*

*Following the series of papers on the technical applications of the principle of critical energy, this paper deals with the aspect of calculus under creeping conditions. References are made to the effects of stress under creeping conditions, the specific energy and the degrading of the material due to creeping, simple stress (with normal or tangential stress) under creep. The equations of degradation induced by stress under creep are given. On this basis, the equations of the critical groups are established as well as of the groups allowable by simple stresses. The paper includes examples of the application of the theoretically established equations.*

*В продолжение ряда работ по техническому применению принципа критической энергии обсуждается проблема расчёта в условиях ползучести. В этом отношении ссылаются на: эффекты нагрузок в условиях ползучести, удельную энергию и разрушение материала, протекающее в условиях ползучести, простые нагрузки (с нормальными или тангенциальными напряжениями) в условиях ползучести. Приводятся выражения для произведенного нагрузкой разрушения в условиях ползучести. На этой основе устанавливаются выражения для критических группировок и дозволенных группировок простых нагрузок. Работа содержит и примеры применения соотношений, установленных теоретическим путём.*

### VIII. Efectele solicitării în condiții de fluaj

Începînd cu o anumită temperatură, denumită temperatură de fluaj, comportarea oricărui material se schimbă, în comparație cu comportarea la temperaturi inferioare temperaturii de fluaj.

Temperatura de fluaj, $T_{fl}$, este o temperatură caracteristică, specifică fiecărui material (tabelul 7).

a. *Comportarea materialelor*

La temperaturi $T < T_{fl}$, dacă $\sigma < \sigma_c$, comportarea materialelor este redată de legea lui Hooke, pentru materiale liniar-elastice, sau de legea funcție de putere (34) — pentru materiale neliniar-elastice; comportarea în acest caz este *independentă de timp* sau influența duratei solicitării asupra comportării materialului poate fi neglijată.

Prof. dr. ing. VALERIU V. JINESCU, Institutul Politehnic — București Facultatea de Mecanică.

**Tabelul 7**

TEMPERATURI DE FLUAJ PENTRU UNELE MATERIALE

| Materialul | Fier pur | Oțel carbon | Oțel mediu aliat | Oțel înalt aliat | Aluminiu | Plumb | Wolfram |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $T_{fl}$, °C | 450 | 380 | 420 | 520–550 | 100 | −30 | 1200 |

La $T \geqslant T_{fl}$, comportarea materialului se modifică o dată cu trecerea timpului. În general, ea depinde de durata solicitării; în condiții de fluaj, deformația specifică crește în timp, iar tensiunea de care este capabil materialul scade în timp. Fenomenul de creștere în timp a deformației specifice la tensiune constantă reprezintă *fluajul propriu-zis* (fig. 17) sau *curgerea lentă* în timp, iar fenomenul de micșorare în timp a tensiunii, la deformație specifică constantă în timp, reprezintă *relaxarea* (fig. 18).

Desfăşurarea fenomenului de fluaj propriu-zis este caracterizată de viteza de fluaj

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt},$$

la $\sigma = \text{const.}$, iar desfăşurarea fenomenului de relaxare este caracterizat prin viteza de variaţie a tensiunii:

$$\dot{\sigma} = \frac{d\sigma}{dt},$$

la $\dot{\varepsilon} = \text{const.}$

În cazul fluajului propriu-zis, curba $\varepsilon(t)$ se caracterizează prin trei zone distincte:

I — zona fluajului primar (nestabilizat), în care viteza de fluaj scade în timp;

II — zona fluajului secundar (stabilizat), în care $\dot{\varepsilon} = \text{const.}$;

III — zona fluajului terţiar (accelerat), în care $\dot{\varepsilon}$ creşte continuu în timp pînă la rupere.

Deformaţia specifică totală, $\varepsilon$, la un moment dat, $t$,

$$\varepsilon = \varepsilon(0) + \varepsilon_{ve}(t) \qquad (113)$$

în care $\varepsilon(0)$ este deformaţia specifică corespunzătoare solicitării la $t = 0$, înaintea declanşării fenomenului de fluaj, iar $\varepsilon_{ve}(t)$ este creşterea deformaţiei specifice după durata $t$ de menţinere în condiţii de fluaj (sub tensiunea $\sigma$), sau deformaţia specifică vîscoasă. În general,

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_{ve}(t).$$

Din punct de vedere practic, interesează zonele I şi II, pentru care au fost deduse ecuaţii care descriu comportarea materialelor la solicitarea uniaxială cu tensiunea constantă $\sigma$, şi anume [17]:

— *pentru zona I:*

$$\varepsilon_{ve}(t) = A \cdot \sigma^n \cdot t^m \qquad (114)$$

în care $A$, $n$, $m$ sînt constante ale materialului, dependente de temperatură;

— *pentru zona II*, se utilizează, în general, ecuaţia Norton:

$$\dot{\varepsilon} = B(t) \cdot \sigma^n \qquad (115)$$

care exprimă dependenţa vitezei minime de fluaj de tensiunea aplicată. $B(t)$ este o funcţie de material şi de temperatură, iar $n$ — const., funcţie de temperatură. În zona fluajului stabilizat:

$$B(t) = K = \text{const.}$$

Pentru descrierea comportării materialelor în zona fluajului stabilizat, au mai fost propuse şi alte relaţii [17]; cea mai utilizată este însă relaţia Norton (115).

b. *Stări limită*

La $T < T_{fl}$, starea limită se stabileşte *pe baza rezistenţei de rupere*, $\sigma_r$, sau a limitei de curgere, $\sigma_c$, cînd se limitează tensiunea (criteriu de rezistenţă), sau pe baza deformaţiei specifice sau a deplasării, cînd se limitează deformaţia sau deplasarea (criterii de deformare sau de rigiditate).

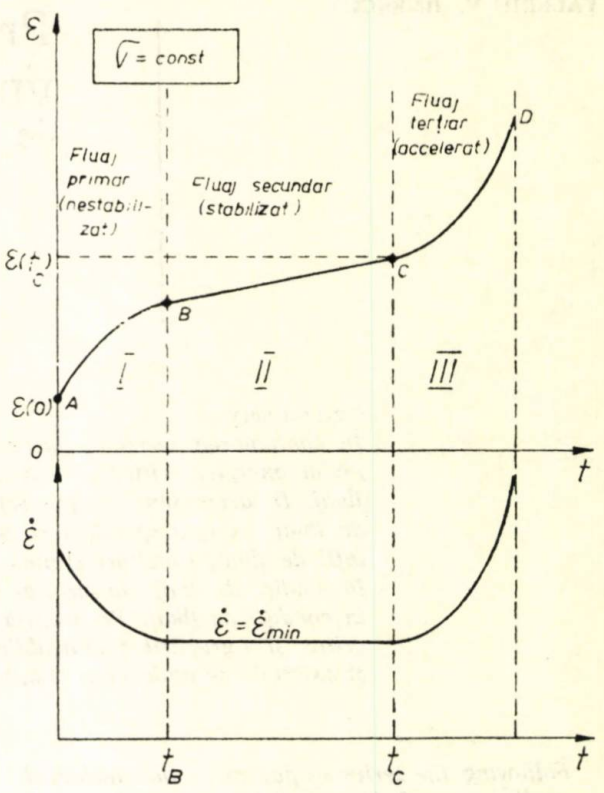



Fig. 17. Curbă de fluaj:
*a* — variaţia în timp a deformaţiei specifice totale; *b* — variaţia în timp a vitezei de fluaj.

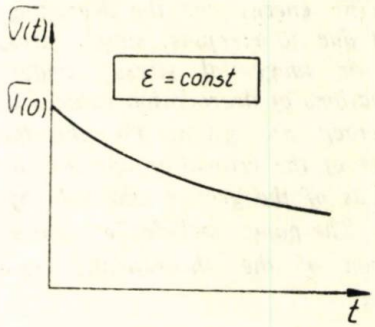



Fig. 18. Curbă de relaxare a tensiunii.

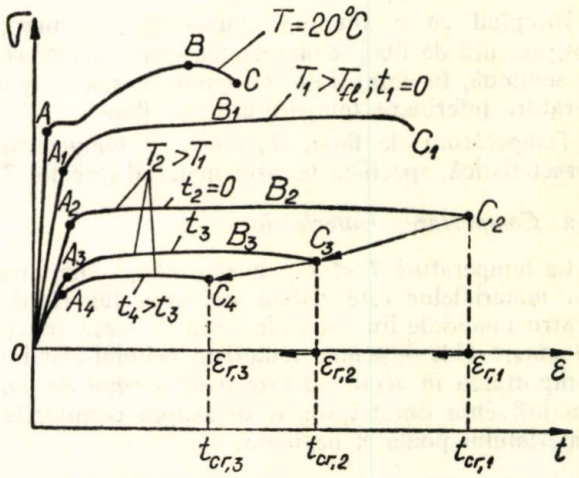



Fig. 19. Efectul acţiunii temperaturii şi timpului asupra curbei $\sigma - \varepsilon$ a unui oţel carbon solicitat în condiţii de fluaj.

La unele materiale, valorile caracteristicilor mecanice, îndeosebi $\sigma_r$, se micşorează cu trecerea timpului chiar dacă acestea n-au fost solicitate; materialul *îmbătrîneşte*, ceea ce se evidenţiază prin faptul că, de exemplu,

$$\sigma_r(t) < \sigma_r(t = 0).$$

La $T \geqslant T_{fl}$ starea limită este dependentă de timp, deoarece comportarea materialului este influenţată de *durata* menţinerii în condiţii de fluaj.

Starea limită în cazul limitării tensiunii (criteriu de rezistenţă) se stabileşte pe baza *rezistenţei tehnice de durată* $\sigma_d$, care pentru un material dat descreşte cu creşterea temperaturii şi a duratei.

Starea limită în cazul limitării deformaţiei specifice (criteriu de deformare) se stabileşte pe baza *limitei tehnice de fluaj*, $\sigma_{fl}$, care pentru un material dat se micşorează cu creşterea temperaturii şi cu micşorarea valorii vitezei de fluaj, $\dot{\varepsilon}$.

Deformarea suplimentară în condiţii de fluaj este de natură vîscoasă şi ea poate fi asociată deformaţiei plastice corespunzătoare solicitării cu $\sigma > \sigma_c$, cînd materialul este mai sensibil la diverse acţiuni exterioare.

De exemplu, rezistenţa unor metale, în condiţii de fluaj, scade în contact cu medii care conţin hidrogen, sau dacă sînt iradiate cu neutroni. Dacă înaintea solicitării în condiţii de fluaj, materialul a fost ecruisat, durata pînă la rupere la $T \geqslant T_{fl}$ scade drastic [17].

La alegerea valorii pentru mărimea care corespunde stării limită, trebuie să se ţină seamă, deci, şi de influenţele altor factori externi, pe lîngă influenţa duratei menţinerii materialului în condiţii de fluaj.

## IX. Energia specifică în condiţii de fluaj

Cu mărimea *temperaturii* valorile caracteristicilor de rezistenţă ($\sigma_r$, $\sigma_c$) se micşorează, pe cînd valorile caracteristicilor ductilităţii (alungirea specifică şi gîtuirea la rupere) se măresc. Ca urmare, se schimbă forma curbei $\sigma$-$\varepsilon$ (fig. 19), la $t = 0$. Cu mărirea *duratei* de menţinere la $T > T_{fl}$, curba $\sigma$-$\varepsilon$ se deplasează spre valori mai mici ale tensiunii; de exemplu, la temperatura $T_2 > T_{fl}$ şi la $t_2 = 0$, se obţine curba $OA_2B_2C_2$; după menţinerea pe durata $t_3$ la aceeaşi temperatură $T_2$, se obţine curba $OA_3B_3C_3$ iar după o durată $t_4 > t_3$ de menţinere la aceeaşi temperatură se obţine curba $OA_4C_4$.

Energia specifică acumulată de material la rupere este reprezentată de aria de sub curba $\sigma$-$\varepsilon$. Se constată că, în condiţii de fluaj, la temperatură constantă, această arie scade cu trecerea timpului (fig. 19), deoarece atît rezistenţa la rupere (aici, rezistenţa tehnică de durată), cît şi deformaţia specifică la rupere se micşorează cu trecerea timpului (fragilizare de fluaj).

Cu mărirea temperaturii se produce activarea fenomenului de fluaj; nivelul curbei $\sigma$-$\varepsilon$ se micşorează cu mărirea temperaturii (de exemplu, curbele $OA_1B_1C$ şi $OA_2B_2C_2$ în fig. 19).

În consecinţă, energia specifică limită, $E_{\lim}$, trebuie determinată la temperatura corespunzătoare şi pentru durata prescrisă de menţinere la această temperatură. În primă aproximaţie:

$$E_{\lim} \approx \sigma_{\lim}(t) \cdot \varepsilon_r(t), \tag{116}$$

în care $\sigma_{\lim}(t)$ este nivelul palierului curbei $\sigma$-$\varepsilon$ după durata $t$ de menţinere la temperatura $T \geqslant T_{fl}$ (corespunzător lui $\sigma_d$), iar $\varepsilon_r(t)$ — deformaţia specifică la rupere, după durata $t$ de menţinere la temperatura $T \geqslant T_{fl}$.

Din punct de vedere practic, utilizarea materialului este permisă pînă la sfîrşitul zonei de fluaj stabilizat ($t \leqslant t_c$) în figura 17. Energia specifică limită se calculează pentru $\varepsilon_r(t) = \varepsilon(t_c)$. Valoarea lui $E_{\lim}$ astfel calculat are semnificaţia energiei specifice critice; $t_c$ devine durata critică, $t_{cr}$, încît, în relaţia (116), $\varepsilon_r(t) = \varepsilon(t_{cr})$.

Din figura 17, cu relaţiile (114) şi (115) se obţine:

$$\varepsilon(t_{cr}) = \varepsilon(0) + \int_0^t \dot{\varepsilon} \cdot dt = \varepsilon(0) + A \cdot \sigma^n \cdot t_B^m + \\ + \sigma^n \int_{t_B}^{t_{cr}} B(t)\, dt$$

Deoarece, în practică, $t_B \ll t_{cr}$, se poate scrie:

$$\varepsilon(t_c) \approx \varepsilon(0) + \Omega(t_{cr}) \cdot \sigma^n$$

în care:

$$\Omega(t_{cr}) = \int_0^{t_{cr}} B(t) \cdot dt.$$

Din cele ce preced, cu $\sigma = \sigma_d$ rezultă:

$$E_{cr} \approx \sigma_d \cdot [\varepsilon(0) + \Omega(t_{cr}) \cdot \sigma_d^n]. \tag{118}$$

Întrucît, în general, termenul $\sigma_d \cdot \varepsilon(0)$ este neglijabil în comparaţie cu cel de-al doilea termen din relaţia (118), aşa cum rezultă calitativ şi din figura 20, se poate scrie, cu o aproximaţie acceptabilă din punct de vedere tehnic, că:

$$E_{cr} \approx \Omega(t_{cr}) \cdot \sigma_d^{n+1} \tag{119}$$

Energia specifică efectivă, corespunzătoare solicitării cu tensiunea $\sigma < \sigma_d$, pe durata $t \gg t_B$, la aceeaşi temperatură $T$ ca mai sus, (fig. 20), rezultă analog relaţiei (119) şi are expresia:

$$E(t) \approx \Omega(t) \cdot \sigma^{n+1}, \tag{120}$$

în care:

$$\Omega(t) = \int_0^t B(t) \cdot dt.$$

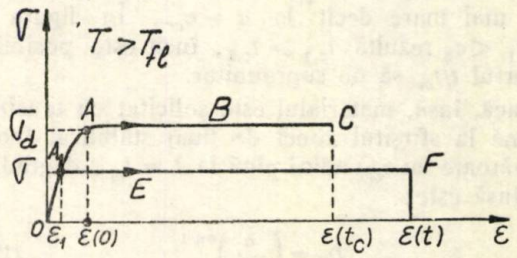



Fig. 20. Variaţia în timp a deformaţiei specifice în condiţii de fluaj, în diagrama $\sigma - \varepsilon$ de la $\varepsilon(0)$ la $\varepsilon(t_c)$, în cazul solicitării cu tensiunea $\sigma_d$, şi de la $\varepsilon_1(0)$ la $\varepsilon(t)$, în cazul solicitării cu tensiunea $\sigma < \sigma_d$.

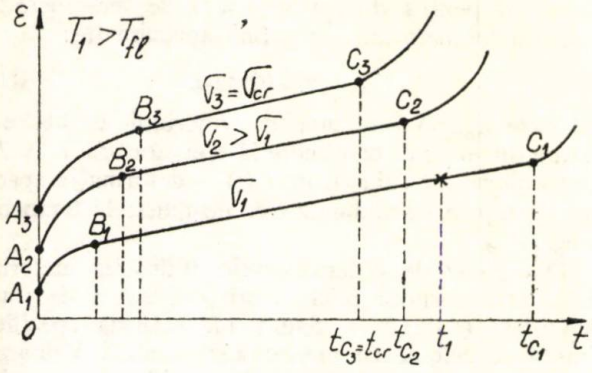



Fig. 21. Variația în timp a deformației specifice totale, în condiții de fluaj, la diferite valori ale tensiunii.

## X. Degradarea materialului produsă în condiții de fluaj.

1. *Relații pentru calculul degradării*

Degradarea materialului solicitat cu tensiunea normală $\sigma \leqslant \sigma_d$, în condiții de fluaj, la temperatura $T \geqslant T_{fl}$, pe durata $t \leqslant t_{cr}$, are expresia:

$$D_\sigma = \frac{E}{E_{cr}} = \frac{\Omega(t)}{\Omega(t_{cr})} \cdot \left(\frac{\sigma}{\sigma_d}\right)^{n+1}, \qquad (121.1)$$

sau în general,

$$D_\sigma = \frac{\Omega(t)}{\Omega(t_{cr})} \cdot \left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^{n+1}, \qquad (121.2)$$

în care $\sigma_{cr}$ este tensiunea considerată critică ($\sigma_d$ sau $\sigma_{fl}$).

Se consideră cazul general în care pentru funcția $\Omega(t)$ se poate scrie:

$$\Omega(t) = K \cdot t^u \qquad (122)$$

în care $K$ și $u$ sînt constante de material. Pentru o mare parte dintre materiale, îndeosebi la temperaturi apropiate de temperatura de fluaj, însă superioare acesteia, $u = 1$.

Din relația (121.2) și (122) se obține:

$$D_\sigma = \left(\frac{t}{t_{cr}}\right)^u \left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^{n+1}, \qquad (121.3)$$

în care $t_{cr} = t_c$ este durata pînă la sfîrșitul zonei de fluaj stabilizat, în cazul solicitării materialului la tensiunea $\sigma = \sigma_{cr}$ (curba $OA_3B_3C_3$ din fig. 21). Cu alte cuvinte, $t_{cr} = t_{cr}$ ($\sigma_{cr}$).

La tensiune $\sigma < \sigma_{cr}$, durata fluajului stabilizat este mai mare decît la $\sigma = \sigma_{cr}$. În figura 21, la $\sigma_1 < \sigma_2$ rezultă $t_{c,1} > t_{c,2}$, încît este posibil ca raportul $t/t_{cr}$ să fie supraunitar.

Dacă, însă, materialul este solicitat cu tensiunea $\sigma$ pînă la sfîrșitul zonei de fluaj stabilizat (corespunzătoare lui $\sigma_{cr}$) adică pînă la $t = t_{cr}$, degradarea produsă este;

$$D_\sigma = \left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^{n+1} \qquad (121.4)$$

deoarece, deși $t = t_{cr}$, $\varepsilon(t; \sigma) < \varepsilon(t_{cr}, \sigma_{cr})$ (fig. 22,a).

Dacă, însă, se acceptă ca tensiunea aplicată să

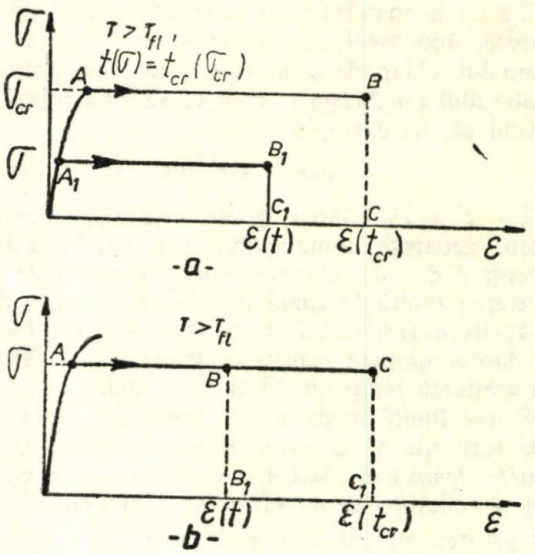



Fig. 22. Variația în timp a deformației specifice în diagrama $\sigma - \varepsilon$, la $T > T_{fl}$, în cazul:

*a* — aceleiași durate de solicitare $t = t_{cr}$ la cele două tensiuni $\sigma$ și respectiv $\sigma_{cr}$; *b* — aceleiași valori a tensiunii, însă pe durate diferite; $t$ — durata efectivă de solicitare cu tensiunea $\sigma$, iar $t_{cr}$ — durata critică pentru nivelul tensiunii egal cu $\sigma$.

fie considerată tensiune critică, de exemplu, dacă $\sigma_{cr} = \sigma_1$, atunci $t_{cr} = t_{c1}$ (fig. 21) și degradarea rezultă sub forma relației:

$$D_\sigma = \left(\frac{t}{t_{cr}}\right)^u, \qquad (123)$$

în care (fig. 22), $t$ este durata solicitării la tensiunea $\sigma = \sigma_{cr}$, iar $t_{cr}$ — durata pînă la sfîrșitul perioadei de fluaj stabilizat a epruvetei solicitată cu aceeași tensiune $\sigma$; ambele durate corespund aceleiași temperaturi $T \geqslant T_{fl}$.

Degradarea efectivă calculată cu oricare dintre relațiile anterioare determină ruperea materialului dacă:

$$D_\sigma \geqslant D_{cr} \qquad (124)$$

în care $D_{cr} \leqslant 1$.

Datorită împrăștierii valorilor experimentale, în general,

$$D_{cr} \in [D_{cr,\min};\ D_{cr,\max}].$$

Pentru ca degradarea produsă în condiții de fluaj să nu ducă la ruperea materialului este necesar ca:

$$D_\sigma < D_{cr,\min} \qquad (125)$$

★

Observație. Dacă se cunoaște, de exemplu, $\sigma_{d1}$ la temperatura $T_1$ și durata $t_1$, se poate determina $\sigma_{d2}$ la temperatura $T_2$ și durata $t_2$, din relațiile (119) și (120) cu considerarea degradării $D_\sigma = 1$. Se obține:

$$\Omega(t_1) \cdot \sigma_{d_1}^{n_1+1} = \Omega(t_2) \cdot \sigma_{d_2}^{n_2+1} \qquad (126)$$

în care

$$\Omega(t_1) = \int_0^{t_1} B_1(t) \cdot dt \text{ și } \Omega(t_2) = \int_0^{t_2} B_2(t) \cdot dt$$

iar $n_1$, $n_2$ sînt exponenţii din ecuaţia (115) la temperatura $T_1$ şi respectiv $T_2$.

Din relaţiile (122) şi (126) rezultă:

$$\sigma_{d_2} = \left[\sigma_{d_1}^{n_1+1} \cdot \frac{K_1}{K_2} \cdot \left(\frac{t_1}{t_2}\right)^u\right]^{\frac{1}{n_1+1}} \qquad (127)$$

în care $K_1$ şi $K_2$ sînt valorile lui $K$ la temperaturile $T_1$ şi, respectiv, $T_2$.

Relaţia (127) permite extrapolarea datelor obţinute în experimente de fluaj de scurtă durată.

De exemplu, pentru un material dat, se atinge aceeaşi rezistenţă de durată $\sigma_{d2} = \sigma_{d1} = \sigma_d$ dacă este îndeplinită condiţia:

$$\left(\frac{t_2}{t_1}\right)^u = \frac{K_1}{K_2} \cdot \sigma_d^{n_1-n_2} \qquad (128)$$

în care $K_1$, $K_2$, $n_1$, $n_2$ depind, respectiv, de cele două temperaturi $T_1$ şi $T_2$.

Relaţia (128) înlocuieşte aşa-numitul parametru Larson-Miller utilizat pentru extrapolarea datelor obţinute în experimente de fluaj, parametru care, fiind independent de comportarea materialului în condiţii de fluaj, nu poate duce întotdeauna la rezultate corecte.

2. *Exemple de calcul*

*a.* Un oţel aliat este solicitat la temperatura $T_1 = 1000°C$ pe o durată $t_1 = 22\,500$ h, la tensiunea $\sigma_1 = 6{,}2$ MPa. El se caracterizează prin $n = 3{,}1$, $u = 1$ şi $D_{cr,\min} = 0{,}65$.

Pentru acelaşi material, la aceeaşi temperatură, se cunoaşte durata pînă la finele zonei de fluaj stabilizat $t_{cr} = t_{c3} = 10\,000$ h corespunzătoare tensiunii $\sigma_{cr} = \sigma_3 = 12$ MPa.

Din relaţia (121.1) se obţine valoarea degradării produsă de tensiunea $\sigma_1$ pe durata $t_1$:

$$D_\sigma = \left(\frac{22\,500}{10\,000}\right)\left(\frac{6{,}2}{12}\right)^{3{,}1+1} = 0{,}15.$$

Deoarece $D_\sigma < D_{cr,\min} = 0{,}65$, degradarea nu pune în pericol materialul.

Coeficientul de siguranţă faţă de starea critică:

$$c_D = \left(\frac{D_{cr}}{D_\sigma}\right)^{\frac{1}{n+1+u}} - \left(\frac{0{,}65}{0{,}15}\right)^{\frac{1}{3{,}1+1+1}} = 1{,}333.$$

*b.* Un oţel crom-nichel-wolfram [17, 18], la temperatura $T_1 = 600°C$, se caracterizează prin $K_1 = 2 \cdot 10^{-13}$ $(cm^2/daN)^n/h$, $n_1 = 3$ şi $\sigma_{d1} = 200$ MPa $\left(\approx 2000 \frac{daN}{cm^2}\right)$ la $t_1 = 2\,500$ h. Acelaşi oţel are $\sigma_{d2} = \sigma_{d1}$ la temperatura $T_2 = 700°C$, pentru care $K_2 = 1{,}56 \cdot 11^{-11}$ $(cm^2/daN)^n/h$ şi $n_2 = 2{,}90$, după o durată $t_2$ care se calculează din relaţia (128):

$$t_2 = t_1\left(\frac{K_1}{K_2} \cdot \sigma_d^{n_1-n_2}\right)^{1/u} =$$

$$= 2\,500\left[\frac{2 \cdot 10^{-13}}{1{,}56 \cdot 10^{-11}} \cdot (2\,000)^{3-2{,}9}\right] = 68{,}54 \text{ h}$$

în care s-a considerat $u = 1$. Valoarea obţinută pentru $t_2$ corespunde valorilor experimentale [17].

*c.* Pentru oţelul din exemplul precedent se cere, de exemplu, calculul rezistenţei de durată la temperatura $T_2 = 700°C$ după un interval de timp $t_2 = 500$ h.

Din relaţia (127) se obţine:

$$\sigma_d = \left[(2\,000)^{3+1} \cdot \frac{2 \cdot 10^{-13}}{1{,}56 \cdot 10^{-11}} \cdot \left(\frac{2\,500}{500}\right)\right]^{\frac{1}{2{,}9+1}} =$$

$$= 705 \frac{daN}{cm^2} \approx 70{,}5 \text{ MPa}.$$

## XI. Solicitări simple în condiţii de fluaj

1. *Solicitări cu tensiuni normale*

*a.* Degradarea cumulată

Dacă un material este supus solicitărilor cu sarcini diferite, $\sigma_i$, fiecare de durată determinată, $t_i$ şi *fiecare acţionînd în sensul creşterii deformaţiei,* se pune problema determinării duratei pînă la rupere sau a duratei admisibile de solicitare.

*Durata pînă la rupere* se poate determina cu oricare dintre relaţiile (121); (121.1)—(121.4) sau (123), sumînd degradările produse de fiecare dintre solicitări.

De exemplu, *degradarea cumulată sau totală* pe baza relaţiilor (121.1) devine:

$$D_\sigma = \sum_i \left(\frac{t_i}{t_{cr,i}}\right)^u \cdot \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_{cr,i}}\right)^{n_i+1} \qquad (129)$$

în care $t_{cr,i}$ este durata pînă la sfîrşitul zonei de fluaj stabilizat în cazul solicitării cu tensiunea $\sigma_{cr,i}$, la temperatura $T_i \geqslant T_{fl}$, iar $t_i$ este durata solicitării la aceeaşi temperatură $T_i$, însă cu tensiunea $\sigma_i < \sigma_{cr,i}$.

Degradarea cumulată sau totală conform relaţiei (123) devine, la rîndul ei, în acest caz:

$$D_\sigma = \sum_i \left(\frac{t_i}{t_{cr,i}}\right)^u, \qquad (130)$$

în care $t_i$ este durata solicitării la temperatura $T_i \geqslant T_{fl}$ cu tensiunea $\sigma_i$, iar $t_{cr,i}$ este durata pînă la sfîrşitul zonei de fluaj stabilizat la temperatura $T_i$ şi tensiunea $\sigma_i$.

Dacă nu se cunoaşte durata pînă la sfîrşitul perioadei de fluaj stabilizat, atunci $t_{cr,i}$ poate fi înlocuit cu durata pînă la rupere $t_{r,i}$ la temperatura $T_i$.

Dacă pentru solicitarea în condiţii de fluaj de durată $t_i$ se determină $\sigma_{cr,i}$ (corespunzător duratei $t_i$), atunci din relaţia (129) se obţine:

$$D_\sigma = \sum_i \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_{cr,i}}\right)^{n+1} \qquad (131)$$

Aici $\sigma_i$ şi $\sigma_{cr,i}$ corespund aceleiaşi temperaturi $T_i$, şi aceleiaşi durate, $t_i$.

Pentru calculele practice datele necesare abordării relaţiilor (129) şi (130) se trec într-un tabel, după structura tabelului 8. În cazul solicitării spaţiale, tensiunea $\sigma_i$ se înlocuieşte cu tensiunea echivalentă $\sigma_{ech,i}$.

Tabelul 8

DATELE NECESARE CALCULULUI DEGRADĂRII TOTALE

| Temperatura de lucru | $T_1$ | $T_2$ | ... $T_i$ | $T_k$ |
|---|---|---|---|---|
| Rezistența de durată | $\sigma_{d,1}$ | $\sigma_{d,2}$ | ... $\sigma_{d,i}$ | $\sigma_{d,k}$ |
| Tensiunea efectivă | $\sigma_1$ | $\sigma_3$ | ... $\sigma_i$ | $\sigma_k$ |
| Durata critică sau durata până la rupere | $t_{cr,1}$ | $t_{cr,2}$ | ... $t_{cr,i}$ | $t_{cr,k}$ |
| Durata solicitării | $t_1$ | $t_2$ | ... $t_i$ .. | $t_k$ |
| Degradarea parțială | $D_1$ | $D_2$ | $D_i$ | $D_k$ |
| Degradarea totală | $D = \sum_{i=1}^{k} D_i$ | | | |

*b.* Exemplu de calcul

Un tub realizat dintr-un oțel crom-molibden a fost proiectat să funcționeze la $\sigma_{ech,1} = 84$ MPa și $T_1 = 538°C$, cărora le corespunde durata până la rupere $t_{r,1} = 100\,000$ h. După $t_1 = 10\,000$ h, tubul este supus accidental, pe o durată $t_2 = 220$ h, unei tensiuni $\sigma_{ech,2} = 105$ MPa, la temperatura $T_2 = 594°C$, cărora le corespunde o durată până la rupere $t_{r2} = 500$ h.

Degradarea totală în acest caz:

$$D_\sigma = \frac{t_1}{t_{r,1}} + \frac{t_2}{t_{r,2}} = \frac{10\,000}{100\,000} + \frac{220}{500} = 0{,}54.$$

Degradarea critică minimă, în acest caz, este $D_{cr.min} = 0{,}80$.

După revenirea la parametrii inițiali, ($\sigma_{ech,1}$ și $T_1$) rezerva de degradare:

$$D_{\sigma,r} = D_{cr} - D_\sigma = 0{,}80 - 0{,}54 = 0{,}26.$$

Durata de utilizare în continuare a tubului la parametrii inițiali se obține pornind de la relația:

$$D_{\sigma,r} = \frac{\Delta t_1}{t_{r,1}}, \quad \text{de unde:}$$

$$\Delta t_1 = D_{\sigma,r} \cdot t_{r,1} = 0{,}26 \cdot 100\,000 = 26\,000 \text{ h}.$$

Deoarece durata totală de utilizare a tubului, la parametrii inițiali, este de 100 000 h, în noile condiții se ajunge la o scădere cu 64 % a duratei de viață datorită suprasolicitării accidentale de durată $t_2$.

2. *Solicitări cu tensiuni tangențiale*

Comportarea materialelor în condiții de fluaj la solicitarea cu tensiuni tangențiale este similară comportării la solicitarea cu tensiuni normale. Ca urmare, degradarea produsă de acțiunea tensiunilor tangențiale se calculează cu relații similare celor deduse pentru degradarea produsă de tensiunile normale. În toate considerațiile anterioare, $\sigma$ se înlocuiește cu $\tau$, iar $\varepsilon$ cu $\gamma$.

De exemplu, *degradarea cumulată* dată de relația (129) devine în cazul de față:

$$D_\tau = \sum_i \left(\frac{t_i}{t_{cr,i}}\right)^u \cdot \left(\frac{\tau_i}{\tau_{cr,i}}\right)^{n_i+1} \qquad (132)$$

în care $t_{cr,i}$ este durata până la sfîrșitul zonei de fluaj stabilizat în cazul solicitării cu tensiunea $\tau_{cr,i}$, la temperatura $T_i \geqslant T_{fl}$, iar $t_i$ este durata solicitării la temperatura $T_i$, însă cu tensiunea $\tau_i$.

În mod analog se transcrie relația (130), care în cazul de față devine:

$$D_\tau = \sum_j \left(\frac{t_j}{t_{cr,j}}\right)^u \qquad (133)$$

unde $t_j$ este durata solicitării la temperatura $T_j \geqslant T_f^1$ cu tensiunea $\tau_j$, iar $t_{cr,j}$ este durata până la sfîrșitul zonei de fluaj stabilizat la temperatura $T_j$ și tensiunea $\tau_j$.

Prin analogie cu relația (131) se obține:

$$D_\tau = \sum_i \left(\frac{\tau_i}{\tau_{cr,i}}\right)^{n_i+1} \qquad (134)$$

în care $\tau_i$ și $\tau_{cr,i}$ corespund temperaturii $T_i$ și duratei $t_i$.

Și în cazul solicitării cu tensiuni tangențiale, durata $t_{cr,j}$ poate fi înlocuită cu durata până la rupere, $t_{r,j}$, la tensiunea $\tau_j$.

3. *Gruparea admisibilă de solicitări simple*

Dacă în relațiile (129)—(134) se înlocuiesc tensiunile critice cu tensiunile admisibile corespunzătoare:

$$\sigma_{ad,i} = \frac{\sigma_{cr,i}}{c_\sigma}, \text{ respectiv } \tau_{a,i} = \frac{\tau_{cr,i}}{c_\tau}$$

iar duratele critice, la temperatura dată, cu duratele admisibile corespunzătoare:

$$t_{ad,i} = \frac{t_{cr,i}}{c_t},$$

unde $c_\sigma$, $c_\tau$ și $c_t$ sînt coeficienții de siguranță, se obțin *degradările* sau *grupările efective de sarcini*, în raport cu starea admisibilă.

De exemplu, din relațiile (129), (130) și (131) se obțin următoarele expresii ale *grupărilor efective în raport cu starea admisibilă:*

$$D_\sigma^* = \sum_i \left(\frac{t_i}{t_{ad,i}}\right)^u \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_{ad,i}}\right)^{n_i+1} \qquad (135)$$

$$D_\sigma^* = \sum_i \left(\frac{t_i}{t_{ad,i}}\right)^u \qquad (136)$$

și, respectiv:

$$D_\sigma^* = \sum_i \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_{ad,i}}\right)^{n_i+1} \qquad (137)$$

Condiția de admisibilitate a stării de solicitare este redată de relația (108), și anume, $D_\sigma^* \leqslant 1$. Dacă această condiție este îndeplinită, gruparea de sarcini este admisibilă.


**Bibliografie**

18. JINESCU, V. V., „Calculul și construcția utilajului chimic, petrochimic și de rafinării", I, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983.
19. PONOMARIOV, S. D. s.a., „Calculul de rezistență în construcția de mașini" 1, Ed. Tehnică, București 1960.



**Intrat în redacție: 13.III.1990**

BUJOR OLTEANU

# Probleme actuale în prelucrarea țițeiului

## IV. Procese de conversie termocatalitică a distilatelor grele și a păcurii

C.Z.: 665.6

*Modificări importante de distribuție între produsele petroliere negre și cele albe din țițeiuri se pot obține prin procese de conversie termocatalitice de prelucrare a produselor reziduale. În articol se prezintă procesele de conversie termo-catalitică și principalele procese de conversie termică a păcurii și a reziduului de la distiliarea sub vacuum a păcurii.*

*Important modifications of the distribution of the black products and white products in crude may be obtained by thermal catalytical conversion processes used for the processing of the residual products. The paper presents the thermal-catalytical conversion processes and the main thermal conversion processes of the long and short residue obtained from the atmospheric and vacuum distillation units.*

*При помощи процессов термокаталитической конверсии при переработке остаточных продуктов можно осуществить значительные изменения распределения светлых и тяжёлых продуктов из нефти. В статье рассматриваются процессы термокаталитической конверсии и основные процессы термической конверсии мазута и остатка вакуумной перегонки мазута.*

Creșterea eficienței economice în industria de prelucrare a țițeiului impune, în primul rînd, conversia păcurilor, care se comercializează la prețuri scăzute, în benzine, petroluri, motorine, gaze lichefiate, uleiuri lubrifiante și diverse alte produse valoroase.

În conjunctura actuală a prețurilor la țiței și produse petroliere, rafinăriile pot funcționa în condiții eficiente prin asigurarea adîncirii prelucrării, modernizarea instalațiilor existente și prin construirea de noi instalații de conversie termocatalitică a distilatelor grele și a produselor reziduale.

În tabelul 1 se prezintă ponderea capacităților de conversie, față de totalul țițeiului prelucrat în Europa de Vest, S.U.A., Japonia și România, [1].

**Tabelul 1**

PONDEREA CAPACITĂȚII INSTALAȚIILOR DE CONVERSIE TERMOCATALITICĂ, FAȚĂ DE CAPACITĂȚILE DE DISTILARE ATMOSFERICĂ A ȚIȚEIULUI, % [1]

| | Procese termice | Cracare catalitică | Hidrocracare |
|---|---|---|---|
| Europa de vest | 12,19 | 12,96 | 1,9 |
| România | 22 | 21 | — |
| S.U.A. | 12,57 | 44,5 | 6,7 |
| Japonia | 1,9 | 13,68 | 2,3 |

Dr. ing. BUJOR OLTEANU, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării—Ploiești.

Cu toate că s-a prevăzut să se construiască noi capacități de conversie a produselor petroliere grele, care vor asigura o creștere cu circa 10% față de nivelurile actuale, se apreciază că pe plan mondial, pînă în anul 2005, sînt necesare capacități suplimentare, care să asigure prelucrarea a încă cel puțin 22 mil. t/an păcură și a 28 mil. t/an distilate grele.

În figurile 1, 2 și 3 [2] se prezintă modificările care au intervenit în ultimii ani în ceea ce privește totalul capacităților de prelucrări secundare și tendințele existente pe plan mondial, în Europa de Vest și în Statele Unite, privind procesele de conversie.

Ponderea pe care o au produsele petroliere negre în unele dintre rafinăriile noastre și actualul nivel de valorificare a țițeiului impun măsuri complexe de modernizare și de adîncire a prelucrării țițeiului.

Conversia unor distilate grele și a păcurii în produse albe de calitate, prin care să se asigure creșterea valorificării tonei de țiței prelucrat, va trebui aplicată chiar dacă pentru acoperirea consumului intern se vor impune măsuri speciale, inclusiv importuri de combustibili de focare care se pot achiziționa la prețuri mai scăzute decît țițeiul și care să conducă la o balanță valutară mai favorabilă.

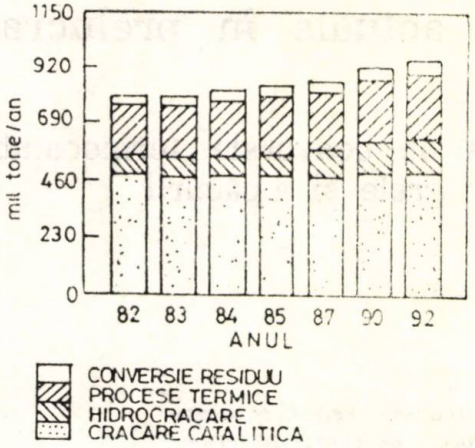



Fig. 1. Tendinţe pe plan mondial în industria de prelucrare a ţiţeiului: capacitate totală de conversie [2].

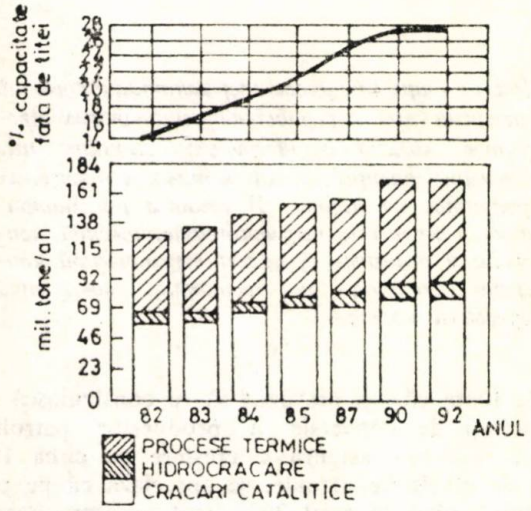



Fig. 2. Tendinţe pe plan mondial în industria de prelucrare a ţiţeiului. Capacităţi de conversie în Europa de Vest [2].

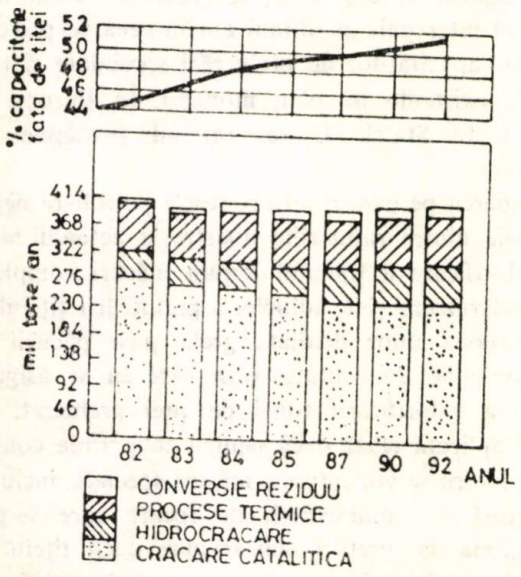



Fig. 3. Tendinţe pe plan mondial în industria de prelucrare a ţiţeiului: capacitate totală de conversie în Statele Unite [2].

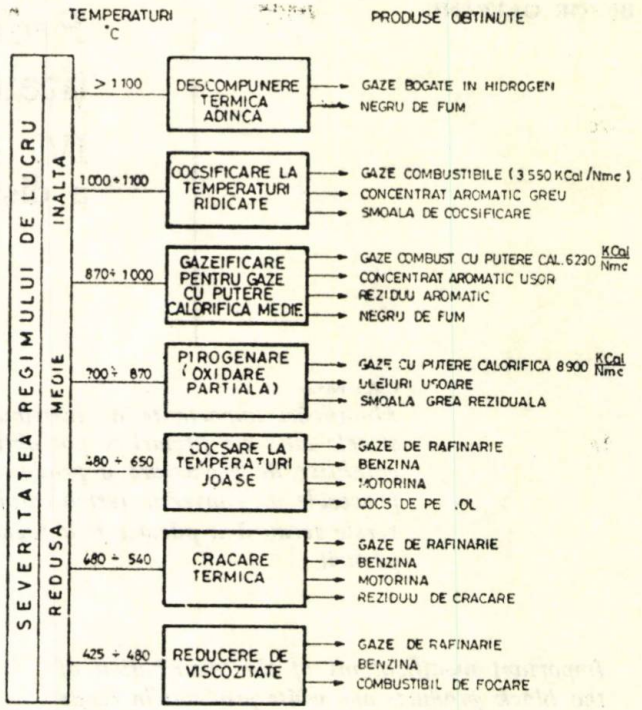



Fig. 4. Principalele procese termice de prelucrare a reziduurilor petroliere [3].

## Principalele procese de conversie a produselor petroliere reziduale

Procesele de conversie a produselor petroliere reziduale pot fi clasificate în următoarele două grupe principale:

— procese de conversie termică;

— procese de conversie termocatalitică.

Procesele de conversie termică a produselor petroliere reziduale, aplicate industrial încă dinaintea celui de-al doilea război mondial, adaptate la noile cerinţe ale pieţei, ocupă şi în prezent un loc important în schemele de prelucrare ale rafinăriilor.

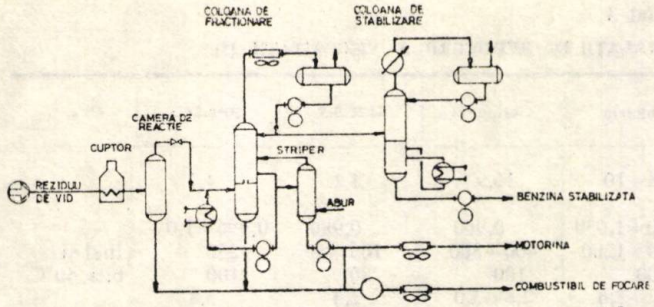
În figura 4 sînt prezentate principalele procese termice de prelucrare a reziduurilor petroliere [3].

### 1. *Progrese în procesele de reducere a viscozităţii*

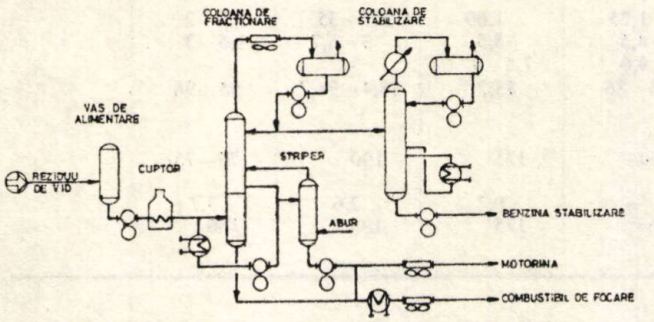
Procesele de reducere a viscozităţii aplicate industrial pentru conversia păcurii, a reziduurilor de distilare în vid şi a reziduurilor de la dezasfaltare, au cunoscut în ultimii ani, o serie de perfecţionări — care au contribuit la îmbunătăţirea distribuţiei produselor şi la reducerea consumului de diluenţi pentru prepararea combustibililor de focare.

În figura 5 sînt prezentate schemele de principiu ale proceselor de reducere a viscozităţii cu şi fără cameră de reacţie, [4, 5], cu unul şi respectiv două cuptoare [6].

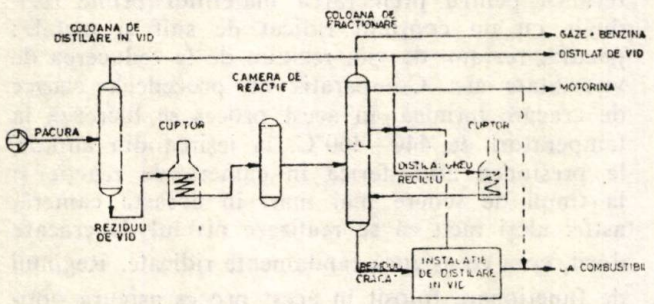
Condiţiile de operare se stabilesc în funcţie de calitatea materiei prime şi de schema de proces adoptată. În cazul procesului Foster Wheelor, fără cameră de reacţie, temperatura la ieşirea din cuptor este cuprinsă între 454 şi 482°C, presiunea între 13,8 şi 34,5 bar, iar volumul zonei de reacţie la temperaturi de peste 400°C este de 3,5—7,4 l/m³/zi[4].




A. SCHEMA DE PRINCIPIU A INSTALATIEI CU CAMERA DE REACTIE [4]




B. SCHEMA DE PRINCIPIU A INSTALATIEI DE REDUCERE DE VISCOZITATE FARA CAMERA DE REACTIE [4]




C. SCHEMA DE PRINCIPIU A INSTALAŢIEI DE REDUCERE A VISCOZITĂŢII CU DOUĂ CUPTOARE [6]

Fig. 5. Scheme de principiu ale instalaţiilor de reducere a viscozităţii

Instalaţiile de reducere a viscozităţii cu cameră de reacţie au fost dezvoltate de Shell—Lummus în două variante: cu o singură treaptă de reacţie şi respectiv cu două cuptoare [6].

În instalaţiile cu camere de reacţie de construcţii îmbunătăţite, se lucrează cu temperaturi mai scăzute la ieşirea din cuptor, decît în cazul instalaţiilor fără cameră de reacţie, reacţiile continuînd în camera de reacţie la temperaturi mai scăzute pe perioade mai lungi de timp, ceea ce contribuie la realizarea unor performanţe îmbunătăţite.

În cazul schemelor cu două cuptoare, în cel de-al doilea cuptor se crachează motorina grea, la temperaturi mai ridicate şi la timpi scurţi.

La instalaţia de reducere a viscozităţii de la rafinăria Donges, sub licenţă Shell—Lummus, au fost introduse următoarele îmbunătăţiri [7]:

— modernizarea principalelor utilaje (cuptor, cameră de reacţie, coloană de fracţionare, schimbătoare de căldură reziduu — materie primă);

— realizarea by-pass-urilor la schimbătoarele de căldură pentru a putea fi curăţate cu menţinerea instalaţiei în funcţiune;

— modernizarea sistemului de automatizare astfel încît să se asigure un control riguros al temperaturilor şi un control al grosimii cocsului depus în ţevi (prin introducerea aparatelor de control în infraroşu).

Prin introducerea camerei de reacţie care asigură uniformizarea timpilor de staţionare printr-o circulaţie îmbunătăţită, se funcţionează cu temperaturi mai reduse la ieşirea din cuptor, ceea ce a condus la reducerea consumului de combustibil la aproximativ 70% faţă de schemele cu serpentină de reacţie. Sarcina termică scăzută a cuptorului reduce valoarea de investiţie pentru cuptor, la instalaţiile noi ce se construiesc. Se obţin totodată economii la schimbătoarele de căldură. Pe ansamblu se înregistrează o economie de investiţie de 10—15% [6], comparativ cu instalaţiile fără cameră de reacţie.

În tabelul 2 [7] sînt prezentate bilanţurile materiale ce se obţin în instalaţia de reducere de viscozitate cu cameră de reacţie de construcţie îmbunătăţită — prin prelucrarea reziduurilor de la distilarea în vacuum a păcurilor din ţiţeiuri arabian uşor şi Safania.

**Tabelul 2**

BILANŢURILE MATERIALE PENTRU REDUCEREA VISCOZITĂŢII REZIDUURILOR DE LA DISTILAREA ÎN VID A PĂCURILOR [7]

| | Reziduuri de distilare în vid din ţiţeiuri | |
|---|---|---|
| | arabian uşor | Safania |
| *Alimentare*, t/h | 200 | 165 |
| — Viscozitate, cSt la 100°C | 1.350 | 11.500 |
| $d_4^{15}$ | 1,018 | 1,050 |
| *Reziduu de RV*, t/h | 150,4 | 127,4 |
| — Viscozitate, cSt la 100°C | 1.580 | 16.000 |
| *Distilate*, t/h | 11,8 | 8,8 |
| $d_4^{15}$ | 0,928 | 0,936 |
| *Motorină*, t/h | 26,2 | 19,8 |
| $d_4^{15}$ | 0,861 | 0,866 |
| *Benzină*, t/h | 7,5 | 5,8 |
| — final, °C | 150 | 150 |
| *GPL*, t/h | 2,2 | 1,6 |
| *Gaze de rafinărie*, t/h | 1,6 | 1,6 |

Caracteristicile tipice ale benzinei şi motorinei de la reducerea viscozităţii cu cameră de reacţie [5]

| | |
|---|---|
| — Benzină $C_5$—165°C | |
| greutate specifică | 0,74 |
| COR — neetilată | 71 |
| COM — neetilată | 64 |
| azot, p.p.m. | 50 |
| cifră de brom G/100 G | 80 |
| — Motorină 165—360°C | |
| greutate specifică | 0,87 |
| cifră de brom | 25 |
| indice Diesel după hidrotratare | 50 |

Ponderea capacităţilor instalaţiilor de reducere a viscozităţilor, raportată la totalul cantităţii de ţiţei prelucrat, se menţine la un nivel destul de ridicat, ajungînd pînă la 17% [1]. În tabelul 3 sînt prezentate performanţele ce se obţin în diferite instalaţii de reducere a viscozităţii din unele ţări din Europa de Est [8].

O alternativă a reducerii viscozităţii o reprezintă procesul Tervahl [4], în care se lucrează cu hidrogen sub presiune, care se introduce parţial înainte de intrarea în cuptor şi parţial la ieşirea din camera de reacţie.

**Tabelul 3**

PONDEREA ŞI PERFORMANŢELE UNOR INSTALAŢII DE REDUCERE A VISCOZITĂŢII [8]

| Nr. crt. | Caracteristici | Bulgaria | Ungaria | Germania | U.R.S.S. | România | Obs. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | % supus la RV faţă de ţiţei, % | 11,6 | 8—10 | 16,9 | 1,1 | 4,2 | |
| 2 | Calitatea materiei prime | | | | | | |
| | Greutatea specifică, g/cm³ | 1,006 | 0,990—1,030 | 0,960 | 0,990 | 0,996—1,0 | |
| | Viscozitatea, cSt la | 40 | 800—1200 | 400—800 | 106 | 250 | inel şi |
| | temp. °C | 120 | 100 | 100 | 80 | 100 | bilă, 40°C |
| | Conţinutul de sulf, % gr | 3,8 | 3,2—3,6 | 2,8—3,0 | 2,3 | 3,8 | |
| | Cifra de cocs Conradson, % gr | | 17—21 | 13—16,5 | 15 | 17—24 | |
| 3 | Randamente | | | | | | |
| | Gaze $C_1$—$C_4$, % gr | 0,9 | 1,25 | 1,60 | 1,5—35 | 1,5—2 | |
| | Benzină % gr | 4,1 | 4,5 | 5,5 | 3—6,7 | 1,5—3 | |
| | Motorine, % gr | — | 9,0 | 7,5—9 | — | — | |
| | Reziduu, % gr | 9,36—95 | 85—86 | 85,2 | 88,4—94,7 | 95—96 | |
| 4 | Consumuri energetice | | | | | | |
| | Combustibil convenţional, kgcc/m³ mat. primă | 154 | 164 | 175 | 190 | 70—75 | |
| | Energie electrică, kWh/m² mat. primă | 5,6 | — | 0,7 | 2,6 | 3,7 | |
| 5 | Cicluri de funcţionare, zile/an | 154 | 164 | 175 | 195 | 160 | |

2. *O nouă alternativă de cracare termică, procesul „HSC"*

Procesele de cracare termică, industrializate în diferite variante, cu unul sau două circuite de reacţie, sînt procese de severitate mai ridicată, comparativ cu procesele de reducere a viscozităţii.

Temperaturile de operare sînt de pînă la 515°C şi presiunile de pînă la 30 bari. În instalaţiile clasice de cracare termică se obţine pînă la 57,5% vol. benzină [9].

În ultimele două decenii a scăzut interesul pentru producerea benzinei prin procese de cracare termică, datorită introducerii proceselor de cracare catalitică, ce asigură producerea unor cantităţi mari de benzine cu cifre octanice ridicate.

Firma japoneză Toyo Engineering Corp a realizat procesul HSC, o alternativă a procesului de cracare termică pentru prelucrarea materiilor prime reziduale cu un conţinut ridicat de sulf şi metale: păcură, reziduu de vid, reziduu de la reducerea de viscozitate etc. Comparativ cu procedeele clasice de cracare termică, în acest proces se lucrează la temperaturi de 440—460°C, la ieşirea din cuptor, la presiunea atmosferică în camera de reacţie şi la timpi de şedere mai mari în această cameră, astfel aleşi încît să se realizeze nivelul de cracare dorit, ceea ce asigură randamente ridicate. Regimul de funcţionare folosit în acest proces asigură obţinerea unei producţii de pînă la 40% produse distilate şi de numai 3% de benzină [10, 11].

În figura 6 se prezintă schema tehnologică a instalaţiei de cracare avansată a reziduurilor petroliere [12].

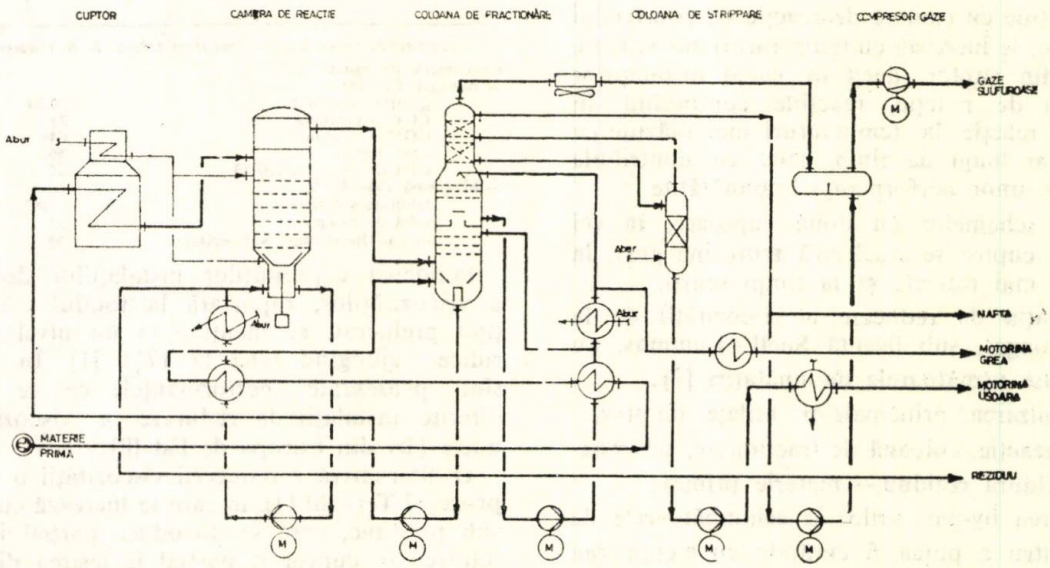



Fig. 6. Schema tehnologică a instalaţiei de cracare avansată a reziduurilor petroliere [12].

**Tabelul 4**

PROPRIETĂŢILE MATERIILOR PRIME CARE SE PRELUCREAZĂ ÎN INSTALAŢIA DE CRACARE AVANSATĂ A REZIDUURILOR PETROLIERE — LA COMBINATUL DE LA SWED GERMANIA

| | Reziduuri din ţiţeiuri din U.R.S.S. | |
|---|---|---|
| | de la distilarea în vacuum a păcurii | de la reducerea de viscozitate |
| Densitatea $d_4^{15}$ | 1,005 | 1,020 |
| Conţinutul de sulf, % gr | 3,0 | 3,1 |
| Conţinutul de azot, % gr | 0,6 | 0,6 |
| Insolubile în heptan, | 7,2 | 12,0 |
| Ni — mg/kg | 70 | 85 |
| V — mg/kg | 210 | 250 |
| Cifra de cocs Conradson, % | 18 | 22 |
| Temperatura iniţială de fierbere, °C | 490 | 300 |
| 10% distilă la °C | 520 | 430 |
| 20% distilă la °C | — | 500 |
| Viscozităţi în $Mkm^2/s$ | | |
| la 100°C | 700 | 250 |
| a 150°C | — | 30 |

**Tabelul 5**

RANDAMENTELE ŞI CALITATEA PRODUSELOR OBŢINUTE ÎN PROCESUL DE CRACARE AVANSATĂ A REZIDUURILOR PETROLIERE

| Randamente şi caracteristici | Produse | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | gaze $C_1$—$C_4$ | nafta | motorină uşoară | motorină grea | reziduu |
| | | interval de distilare, °C | | | |
| | | 60—200 | 200—350 | 350—520 | iniţial 520 |
| Randamente faţă de materia primă (reziduu de RV), | | | | | |
| % gr. | 1,7 | 3,1 | 13,2 | 27,0 | 55 |
| % vol. | — | 4,2 | 15,1 | 29,6 | 51,1 |
| Densitate $d_4^{15}$ | — | 0,756 | 0,893 | 0,950 | 1,089 |
| Conţinut de S, % gr. | — | 1,14 | 2,18 | 2,36 | 3,20 |
| Conţinut de azot, % gr. | — | 0,028 | 0,19 | 0,39 | 0,93 |
| Insolubile în heptan | — | — | — | 0,05 | 21,3 |
| Conţinut în Ni, mg/kg. | — | — | — | 1 | 146 |
| Conţinut în V, mg/kg. | — | — | — | 1 | 430 |
| Cifră de cocs Conradson, % gr. | — | — | — | 0,8 | 397 |
| Cifră de brom | | 50 | 18 | 10 | — |
| Viscozitate, $Mkm^2/s$ | | | | | |
| — la 180°C | — | — | — | — | 350 |
| — la 260°C | — | — | — | — | 23 |

În tabelele 4 şi 5 se prezintă proprietăţile reziduurilor petroliere prelucrate, randamentele şi calitatea produselor obţinute în instalaţia de cracare avansată a reziduurilor petroliere la Combinatul de la Swed Germania [10].

Caracteristicile care deosebesc acest proces de procesele de reducere a viscozităţii, conform aprecierilor făcute de firma licenţiatoare, constau în faptul că se realizează un grad mai ridicat de conversie şi se obţine un reziduu mai stabil [10].

3. *Alternative ale procesului de cocsare a produselor reziduale*

Procesele de cocsare sînt aplicate industrial pentru conversia în gaze, benzină, motorine şi cocs de petrol, a păcurii şi a reziduurilor de la distilarea în vacuum a păcurilor. Aceasta contribuie la minimalizarea producţiei de combustibil de focare.

Temperaturile de operare sînt cuprinse între 480 şi 510°C, iar presiunile între 1 şi 7 bar.

Principalele variante de cocsare aplicate industrial sînt: cocsarea întîrziată (figura 7), flexicocsarea cu gazeificare (figura 8) şi cocsarea fluid (figura 9).

Materiile prime care se supun cocsării conţin în principal asfaltene, răşini şi hidrocarburi aromatice policondensate.

În figura 10 se prezintă schematic compoziţia unei materii prime reziduale [13].

Randamentele şi calitatea produselor obţinute în instalaţiile de cocsare depind de calitatea materiei prime şi de parametrii de operare (temperatură, presiune, raţie de reciclu, timpi de reacţie). Cu creşterea cifrei de cocs a materiei prime creşte randamentul în cocs, aşa cum rezultă din tabelul 6 [14], în care sînt date randamentele în funcţie de cifra de cocs. Materiile prime recomandate pentru a fi supuse cocsării, trebuie să aibă cifra de cocs Conradson mai mare de 20% [14].

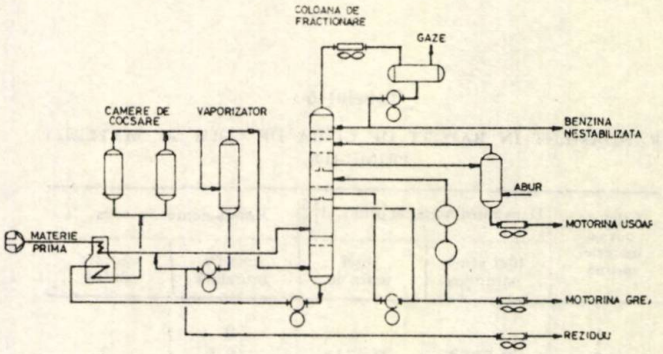



Fig. 7. Schema de principiu a instalaţiei de cocsare întîrziată [14].

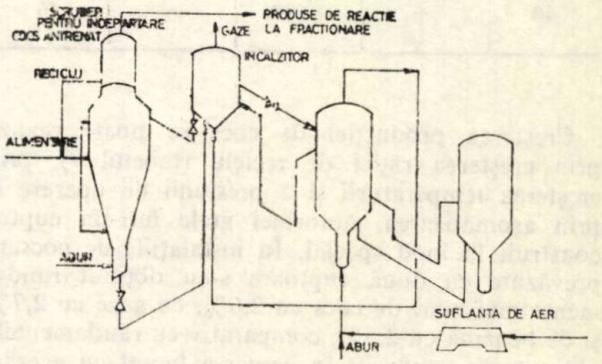



Fig. 8. Schema de principiu a instalaţiei flexicoking cu gazeificare dublă [13].

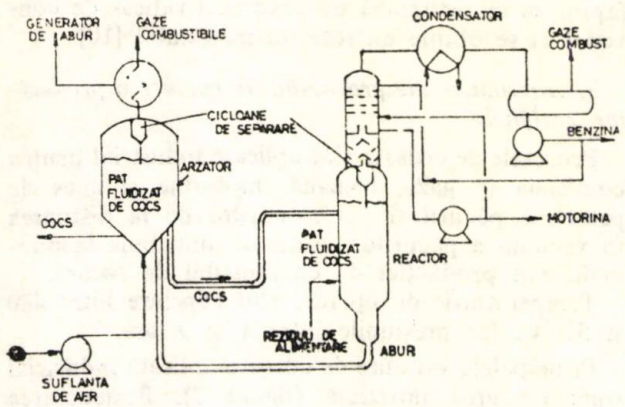



Fig. 9. Schema de principiu a instalaţiei de cocsare fluid [14]

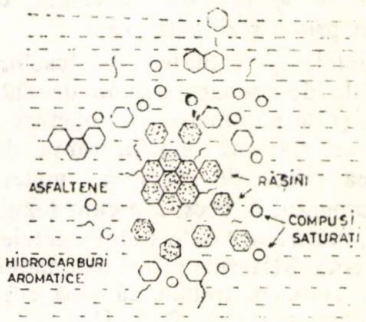



Fig. 10. Prezentarea schematică a asfaltenelor, răşinilor şi hidrocarburilor aromatice în materiile prime reziduale [13]

**Tabelul 6**

RANDAMENT ÎN RAPORT DE CIFRA DE COCS A MATERIEI PRIME [14]

| Cifra de cocs a materiei prime | Densitatea materiei prime, $d_{15}^{15}$ | | Randamente de cocs, % | |
|---|---|---|---|---|
| | ţiţei semi-parafinos | ţiţei naftenic | cocsare întîrziată | cocsare fluidă |
| 1 | — | — | 0 | — |
| 5 | 0,8984 | 0,9218 | 8,5 | 3 |
| 10 | 0,9593 | 0,9725 | 18 | 11,5 |
| 15 | 1,000 | 1,0143 | 27,5 | 17 |
| 20 | 1,0291 | 1,0404 | 35,5 | 23 |
| 25 | 1,0481 | 1,0599 | 42 | 29 |
| 30 | 1,0599 | 1,0760 | — | 34,5 |
| 40 | — | 1,0971 | — | 46 |

Creşterea producţiei de cocs se poate realiza prin creşterea raţiei de reciclu (tabelul 7), prin creşterea temperaturii şi a presiunii de operare şi prin aromatizarea motorinei grele într-un cuptor construit în mod special. În instalaţiile de cocsare prevăzute cu două cuptoare s-au obţinut randamente mai mari de cocs cu 2,6%, de gaze cu 2,7% şi de benzină cu 2,5%, comparativ cu randamentele obţinute în condiţiile în care s-a lucrat cu aceeaşi materie primă şi la aceiaşi parametri, cu un singur cuptor.

**Tabelul 7**

INFLUENŢA RAPORTULUI DE RECIRCULARE ASUPRA RANDAMENTELOR ÎN PROCESUL DE COCSARE

| | Raporturi de recirculare, % vol. | | |
|---|---|---|---|
| | 0 | 20 | 40 |
| Randamente de produse obţinute, % gr | | | |
| $-C_3-$ | 4 | 5,0 | 6 |
| $-C_3-204°C$ | 13 | 15 | 15,5 |
| $-204-343°C$ | 21,5 | 26 | 28,5 |
| $343°C+$ | 46 | 36 | 29,5 |
| — Cocs | 15,5 | 18 | 20,5 |

Din materiile prime aromatice cu conţinut scăzut de răşini, asfaltene, sulf şi metale, se poate fabrica cocs fibros, destinat producţiei de electrozi de cea mai bună calitate.

Materiile prime cu conţinut de sulf de peste 1%, cu conţinut de cenuşă mai mare de 0,02 şi de vanadiu de peste 200 p.p.m. nu sînt recomandate pentru fabricarea de cocs de petrol destinat industriei aluminiului.

În tabelul 8 şi în figura 11 se prezintă influenţa calităţii materiilor prime supuse cocsării întîrziate asupra randamentelor de produse obţinute [6].

În cazul prelucrării unor materii prime cu un conţinut de sulf de peste 2%, se obţine cocs cu conţinut de sulf de peste 3% (tabelul 8), a cărui valorificare şi utilizare sînt limitate. Din aceste considerente, aplicarea în continuare a proceselor de cocsare întîrziată pentru conversia reziduurilor de vid provenite din prelucrarea ţiţeiurilor sulfuroase, întîmpină dificultăţi.

În cazul proceselor de cocsare fluid şi de cocsare-gazeificare (flexicocsare), se diminuează sau se elimină producţia de cocs sulfuros, crescînd producţiile de gaze şi de fracţiuni lichide.

Procesele de flexicocsare, în cazul prelucrării unor reziduuri petroliere cu conţinut ridicat de vanadiu, prezintă interes şi din punctul de vedere al recuperării şi valorificării vanadiului.

În tabelul 9 se prezintă date comparative între randamentele care se obţin în diferite alternative de cocsare [17].

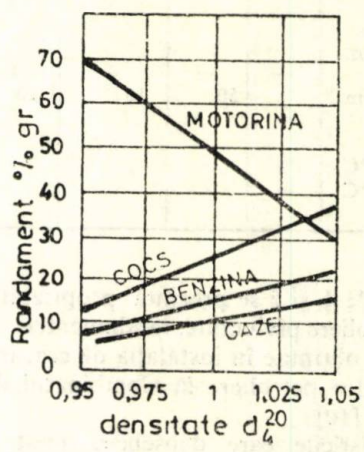



Fig. 11. Produse obţinute prin cocsare întîrziată din materii prime reziduale din ţiţeiuri sulfuroase de Devonse [16].

Tabelul 8

INFLUENȚA CALITĂȚII REZIDUURILOR PETROLIERE SUPUSE COCSĂRII INTÎRZIATE ASUPRA RANDAMENTELOR DE PRODUSE OBȚINUTE [15, 16]

| Caracteristici și randamente | Sursele de țiței din care provin reziduurile petroliere | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Brega | Orinoco Venezuela | Alaska de nord | Maya | Arabian ușor | Arabian greu | Africa de nord |
| MATERIA PRIMĂ | | | | | | | |
| Temperaturi de distilare, °C | 565+ | 565+ | 565+ | 565+ | 565+ | 565+ | 565+ |
| Greutate specifică | 0,984 | 1,055 | 1,0078 | 1,055 | 1,0187 | 1,040 | 0,964 |
| Cifra de cocs Conradson, % gr. | 14,6 | 23,3 | 16,1 | 25,5 | 15,4 | 24,2 | 16,7 |
| Sulf, % gr. | 1,06 | 4,4 | 2,16 | 4,91 | 4,1 | 5,25 | 0,7 |
| PRODUSE | | | | | | | |
| $C_5-$, % gr. | 7 | 16,3 | 11,3 | 13,2 | 11,1 | 13,2 | 7,7 |
| Naphta ($C_5-193°C$), % gr. | 18,6 | 16,2 | 14,6 | 19,3 | 16,1 | 13,5 | 1,99 |
| – $d_4^{15}$ | 0,7362 | 0,7796 | 0,7483 | 0,7591 | 0,7436 | 0,7562 | 0,7360 |
| – conținut de sulf în naphta, % gr. | 0,11 | 1,25 | 0,7 | 0,9 | 1,0 | 1,1 | 0,1 |
| Motorină, % gr. | 52,4 | 29,6 | 47,6 | 29,2 | 45,8 | 40,4 | 40 |
| – $d_4^{15}$ | 0,8463 | 0,9415 | 0,8493 | 0,9285 | 0,8866 | 0,8956 | 0,8450 |
| – conținut de sulf în mot., % gr. | 0,83 | 4,1 | 1,4 | 3,6 | 2,3 | 2,4 | 0,7 |
| Cocs, % gr. | 22 | 37,9 | 26,5 | 38,3 | 27 | 33 | 26,4 |
| – conținut de sulf, % gr. | 1,9 | 4,3 | 3,0 | 5,6 | 6,4 | 7,1 | |
| Ni + V, p.p.m. | 182 | 3700 | 607 | 1854 | 366 | 676 | |

4. *Procese de pirogenare*

Procesele de conversie termică a reziduurilor petroliere la temperaturi de peste 700°C se încadrează în categoria proceselor de pirogenare, prin care se produc, în principal, gaze combustibile cu diferite puteri calorifice, concentrate aromatice și smoală de cocsificare.

În cazul cocsării reziduurilor petroliere (densitate 1,0143), la temperaturi de 1 040—1 090°C, cu timpi de ședere în camerele de pirogenare de peste 18 h, se formează gaze cu circa 80% hidrogen și circa 15% metan, care reprezintă 7% din greutatea materiei prime. Cocsul obținut reprezintă circa70%, diferența pînă la 100% reprezentînd-o distilatul aromatizat.

5. *Procese de gazeificare*

Din categoria proceselor termice de prelucrare a produselor reziduale fac parte și procesele de gazeificare.

Procesele de gazeificare a fracțiunilor petroliere reziduale pot fi clasificate în procese care folosesc aerul și procese care folosesc oxigenul.

În procesele de oxidare parțială se folosește 40—60% oxigen față de necesarul stoichiometric. Temperaturile din reactor sînt cuprinse între 1 090 și 1 540°C, iar presiunile de la cea atmosferică la 30 bar.

Prin gazeificare se pot obține gaze bogate în monoxid de carbon și hidrogen pentru sinteze organice.

6. *Procese de cocsificare*

Prin procedeul Lurgi-Ruhrgas [3] reziduurile pot fi cocsificate în instalația a cărei schemă de principiu este dată în figura 12. După cum rezultă din schemă, materia primă vine în contact cu cocsul fierbinte la o temperatură de 700°C, într-un amestecător radial în care ea atinge temperaturi cuprinse între 500 și 600°C.

Tabelul 9

RANDAMENTE OBȚINUTE PRIN DIFERITE PROCESE DE COCSARE A REZIDUURILOR PETROLIERE [17]

| | Cocsare întîrziată | Cocsare fluid | Flexicoking Reziduu de DV 566°C+ din țiței arabian greu |
|---|---|---|---|
| | Reziduu de la distilarea în vid de tip JUANA | | |
| MATERIA PRIMĂ | | | |
| – Greutate specifică | | | 1 051 |
| – Cifra de cocs Conradson, % | 22,2 | 22,2 | 27,8 |
| – Sulf | 2,9 | 2,9 | 6,0 |
| RANDAMENTE | | | |
| $C_4-$ % | 12,2 | 12,3 | 13,2 |
| $C_5-$ 182°C | | | 17,9% vol. |
| 182—343°C | | | 16,2% vol. |
| 343—524°C | | | 26,8% vol. |
| Total lichid | $C_4-$ 485°C 65,8% vol. | $C_5-$ 565°C 69% vol. | |
| Cocs brut, % | 33 | 27,8 | |
| Cocs net, % | 33 | 20,0 | |
| Puterea calorifică a gazelor | | | Proces convențional $2,2 \cdot 10^6$ kcal/$m_3$<br>Proces dual $1,19 \cdot 10^6$ kcal/$m_3$ |

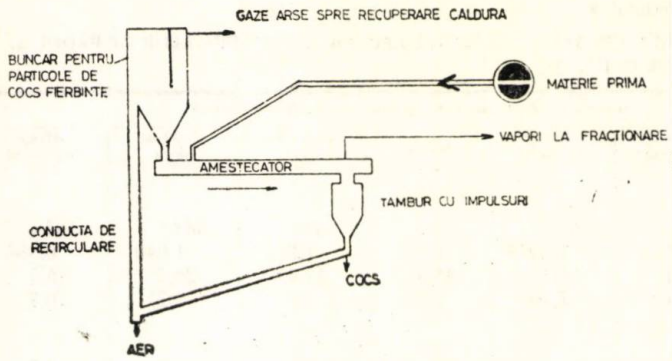



Fig. 12. Schema de principiu a instalaţiei de cocsificare reziduuri — procedeu Lurgi-Ruhrgas [3].

În urma reacţiilor de cracare şi condensare se formează gaze, care sînt dirijate spre sistemul de fracţionare, iar partea solidă este dirijată într-un tambur cu impulsuri, din care se obţine cocs, iar o parte, prin intermediul unei conducte de transport pneumatic, ajunge în buncărul de alimentare.

Randamentele de produse diferă în funcţie de calitatea reziduului care se supune prelucrării.

## Concluzii

În condiţiile reducerii cererilor de combustibili reziduali şi ale scăderii preţurilor acestora, prelucrarea eficientă a ţiţeiului face necesară modernizarea proceselor de prelucrare termică a reziduurilor petroliere.

Noile alternative privind procesele de reducere a viscozităţii, cracare avansată, cocsare, gazeificare şi pirogenare, pot contribui la îmbunătăţirea randamentelor în produse distilate, la obţinerea unor combustibili de focare stabili, care să necesite cantităţi mai reduse de diluenţi.

Reducerea temperaturilor la ieşirea din cuptor în instalaţiile de reducere a viscozităţii şi cracare termică cu camere de reacţie, a mărit flexibilitatea instalaţiilor, fiind posibilă folosirea unor diferite tipuri de materii prime, cu conţinuturi ridicate de sulf şi metale.

Totodată, au fost reduse consumurile de combustibil şi s-au realizat cicluri de funcţionare considerabil mai mari. În ceea ce priveşte investiţiile, acestea sînt mai reduse în cazul proceselor termice de prelucrare, decît în cazul proceselor termocatalitice, care necesită utilaje de complexitate mai ridicată.

Cu toate acestea, procesele termocatalitice ocupă primul loc între procesele care pot contribui la creşterea ponderii produselor albe, în detrimentul produselor negre.

În majoritatea cazurilor, pentru adîncirea prelucrării ţiţeiurilor se adoptă scheme combinate, în care sînt prevăzute atît procese termice de prelucrare, cît şi procese catalitice.

**Bibliografie**


1. • • • Oil & Gas Journal — Dec. 1989 (Worldwide refining), p. 61.
2. CONSER, R. E. şi SILVERMAN, R. P. ,,Hydrocarbon Technology International, 1988, p. 31.
3. MARTIN, S. W. şi WILLS, L. E., Advances in Petroleum Chemistry and Rafining, Interscience Publishers Inc., New-York, 1959.
4. • • • Hydrocarbon Processing (S.U.A.) 67, nr. 9, sept. 1988, p. 68.
5. SILLONIA, J., STOEFA, F. ş.a., Analysis and Comparison of UOP's Residuum Reduction Processes. 1980, UOP Process Division Technology Conference, 1980.
6. HUS, M. Oil & Gas 79, nr. 15, 1981, p. 109.
7. BRAVO, F. ELF France, Improvements to a Modern Visbreaker, Hydrocarbon Technology International 198, p. 56.
8. • • • Novosti Nefteperabotki Informneftegaz Moscova, 1989.
9. KUPER, T. A., Ballard, Advances in Petroleum Chemistry and Refining, Interscience Publishers Inc., New-York, 1962—1963.
10. • • • HSC High Conversion Soaker Craking Process for Upgrading Refinery Residues, Toyo Engineering Corp., January, 1989.
11. VASIMI, K şi LIMMER, H., Nefti, gaz i neftehimia, nr. 9, 1989, p. 65.
12. • • • Novosti Neftepererabotchi nr 10/59 Usoversenstrovanii proţes termicescogo crechinga tiajelix ostatcov — Informneftegaz — Moscova, 1989.
13. SPEIT, J. Termiceschie prevrascenie asfaltenov — Neftehimia — XXIX, nr. 6, Izdatelstvo ,,Nauca" 1989, p. 726.
14. NELSON, W. L.,,,Petroleum ,,Refinery Engineering" McGraw. Hill Book Company Inc., New-York — Toronto — Londra.
15. DE BIASE, R. şi ELLIOTT, J. D., Hydrocarbon Processing (S.U.A.), mai 1982, p. 99.
16. SMIDOVICI, E. V.,,,Tehnologhia pererabotchii nefti i gaza" Izdatelstvo Himia, 1968.
17. • • • The loth Petroleum Congress P.D. 18 Developments in Thermal and Catalytic Craking Process for Heavy Feeds, Bucureşti, 1979.


**Intrat în redacţie: 20.II.1990**

ELENA CATANĂ
IOANA MATEESCU
VERONICA GIURCĂNEANU
TEOFIL BOTA

# Studiul extracţiei fenolilor din resurse cocsochimice

C.Z.: 547.562.1:66.061.3

*Lucrarea prezintă un studiu experimental al echilibrului de fază în sistemul gudron cocsochimic-fenoli-solvent (soluţie de NaOH, şi soluţie de fenolaţi) implicat în procesul extracţiei fenolilor din resurse cocsochimice. Se pune în evidenţă posibilitatea utilizării, ca agent de extracţie, a soluţiei de fenolaţi, permiţînd îmbunătăţirea consumurilor specifice şi simplificînd în acelaşi timp şi problemele de coroziune şi ape reziduale. Se discută influenţa raportului masic solvent/gudron asupra selectivităţii procesului, criteriu luat în considerare la stabilirea condiţiilor de realizare a procedeului extracţiei.*

*The paper presents an experimental study of the phase equilibrium in the coke-chemical tar-phenols-solvent system (NaOH solution and phenolate solution) implied in the extraction of the phenols from coke-chemical sources. The possibility of using the phenolate solution as an extraction agent, thus making possible the improvement of the specific consumption and also simplifying the problem of the corrosion and of the waste water at the same time is presented. The influence of the solvent/tar mass ratio on the selectivity of the process is discussed, this criterion being considered for establishing the conditions of the extraction.*

*В работе представлено экспериментальное изучение фазового равновесия в системе коксохимическая смола-фенолы-растворитель, участвующей в процессе извлечения фенолов из коксохимических ресурсов. Подчеркивается возможность использования раствора фенолятов в качестве экстрагирующего агента, что позволяет улучшить удельные расходы и в то же время упрощает проблемы коррозии и сточных вод. Обсуждается влияние соотношения масс растворитель/гудрон на селективность процесса, принятого в качестве критерия при установлении условий проведения процесса экстракции.*

Fracţia fenolică rezultată în procesul de distilare primară a gudronului de cocserie, în intervalul de temperatură 170—200°C, se prezintă ca aspect sub forma unui lichid negru, uleios, în care se remarcă un conţinut relativ ridicat de fenoli şi naftalină.

Posibilităţile de valorificare a acestei fracţii recuperate din gudronul indigen, potenţialul de produse utile şi direcţiile lor de utilizare au făcut obiectul unui articol anterior [1].

În această lucrare se vor prezenta rezultatele cercetărilor efectuate în scopul separării fenolilor din resurse cocsochimice printr-un proces continuu de extracţie cu solvenţi.

Procedeul cel mai utilizat pe scară industrială pentru recuperarea fenolilor din resurse cocsochimice, tratarea chimică cu soluţie de NaOH, urmată de descompunerea fenolilor cu acid [2—5], implică probleme deosebite de coroziune şi de protecţie a mediului.

Ing. ELENA CATANĂ, ing. IOANA MATEESCU, chim. VIORICA GIURCĂNEANU, şi ing. TEOFIL BOTA ICECHIM—Bucureşti.

Aceasta a motivat încercarea şi a altor solvenţi pentru extracţia directă a fenolilor din gudroane şi anume: soluţii alcoolice apoase [6], săruri de sodiu ale acizilor organici [7] şi minerali [8], apă [9], soluţii de fenolaţi [10—12].

Pe baza unor teste preliminare în care s-a urmărit competitivitatea în proces a solvenţilor citaţi în literatura de specialitate, s-a selecţionat pentru studiu pe considerente de disponibilitate şi preţ de cost, soluţia de fenolaţi, al cărei coeficient de distribuţie a lăsat să se întrevadă posibilitatea realizării extracţiei cu un număr redus de echilibre.

Procesul de extracţie se realizează astfel în două trepte şi anume:

— extracţia chimică, cu soluţie de NaOH, rezultînd soluţia de fenolaţi care conţine NaOH liber;

— extracţia fizică, utilizînd ca solvent de extracţie soluţia de fenolaţi obţinută anterior, cu apariţia în faza extract a fenolilor liberi, după legarea totală a NaOH.

Extractul, soluţia cocsochimică de fenolaţi, este un amestec complex, avînd compoziţia medie din tabelul 1 şi proporţiile reciproce ale fenolilor din tabelul 2.

**Tabelul 1**

INTERVALE DE COMPOZIŢIE PENTRU EXTRACTUL COCSOCHIMIC

| Compoziţie, % | Extract „chimic" | Extract „fizic" |
|---|---|---|
| Fenolaţi de sodiu | 18—20 | 20—25 |
| NaOH liber | 4—2 | — |
| Fenoli liberi | — | 15—9 |
| Ulei neutru | 0,5—1 | 2,5—0,5 |
| Baze piridinice | 0,1—0,3 | 0,5—0,2 |
| Apă | diferenţa la 100% | diferenţa la 100% |

**Tabelul 2**

COMPOZIŢIA AMESTECULUI DE FENOLI *(A)*

| Component | % |
|---|---|
| Fenol | 50 |
| Crezoli (*o*, *m*, *p*) | 40 |
| Xilenoli (2,4; 2,6; 3,5) | 10 |

Rafinatul, partea neutră a fracţiei de gudron, aşa-numitul „ulei neutru" este, la rîndul său, un amestec complex de hidrocarburi $C_8$—$C_{10}$, în care apar drept componenţi majoritari alchilbenzeni, indan, inden şi naftalină.

## I. Partea experimetală

Au fost efectuate trei grupe principale de lucrări urmărindu-se analiza conţinutului de NaOH şi fenoli liberi în extract în vederea studiului echilibrului de fază şi testarea la extracţie a solvenţilor citaţi.

1. *Analiza conductometrică a conţinutului de NaOH şi fenoli liberi în extract*

În scopul dozării conţinutului de NaOH liber şi a fenolilor legaţi şi liberi în extract, s-a pus la punct şi s-a verificat o metodă bazată pe titrarea conductometrică a soluţiei alcaline de fenolaţi cu acid, care permite un control rapid şi nu necesită o prelucrare anterioară a probelor. Studiul analitic a fost efectuat asupra unor extracte rezultate în procesul defenolării cu soluţie de NaOH şi fenolaţi, a unor probe sintetice de soluţii toluenice şi gudron (ulei neutru depiridinizat) preparate cu etaloane din compuşii fenolici majoritari (fenol, *m*-crezol, 2, 4-xilenol), individuali şi în amestec, păstrînd o pondere a componenţilor-cheie similară produsului natural.

Cele mai semnificative rezultate obţinute la o serie de determinări de NaOH şi fenoli liberi, în care s-a modificat concentraţia la valori situate în limita variaţiilor tehnologice, se prezintă în tabelele 3 şi 4.

**Tabelul 3**

ANALIZA EXTRACTELOR CARE CONŢIN NaOH LIBER

| Component fenolic | NaOH liber, % | | | Fenoli legaţi, % | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | calculat | analizat | eroare relativă | calculat | analizat | eroare relativă |
| **Sol. toluenice** | | | | | | |
| Fenol | 3,98 | 4,04 | 1,5 | 19,3 | 19,04 | 1,3 |
| *m*-Crezol | 2,98 | 3,0 | 0,7 | 23,29 | 23,53 | 1,0 |
| 2,4-Xilenol | 2,83 | 2,72 | 3,8 | 25,67 | 26,32 | 2,5 |
| Amestec (A) | 3,49 | 3,55 | 1,7 | 21,62 | 21,88 | 1,3 |
| **Gudron** | | | | | | |
| Amestec (A) | 0,81 | 0,89 | 10 | 29,45 | 29,67 | 0,7 |
| | 2,12 | 1,93 | 8,9 | 27,19 | 27,53 | 1,2 |
| | 2,43 | 2,29 | 5,7 | 26,65 | 26,97 | 1,2 |
| | 3,95 | 4,02 | 1,8 | 19,78 | 19,08 | 3,5 |
| | 11,9 | 11,75 | 1,3 | 13,65 | 13,53 | 0,8 |

**Tabelul 4**

ANALIZA EXTRACTELOR CARE CONŢIN FENOLI LIBERI

| Component fenolic | Fenoli liberi, % | | | Fenoli legaţi, % | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | calculat | analizat | eroare relativă | calculat | analizat | eroare relativă |
| **Sol. toluenice** | | | | | | |
| Fenol | 6,97 | 6,76 | 3,01 | 25,53 | 26,12 | 2,3 |
| *m*-Crezol | 2,75 | 2,59 | 5,81 | 29,22 | 32,06 | 2,9 |
| 2,4-Xilenol | 5,61 | 5,86 | 4,45 | 29,82 | 31,17 | 4,5 |
| Amestec (A) | 2,08 | 1,98 | 4,8 | 26,59 | 27,48 | 3,3 |
| **Gudron** | | | | | | |
| Amestec (A) | 1,64 | 1,52 | 7,3 | 27,82 | 26,79 | 3,7 |
| | 6,82 | 6,61 | 3,1 | 26,18 | 25,54 | 2,4 |
| | 11,37 | 11,07 | 2,6 | 25,32 | 24,43 | 3,5 |

2. *În sistemele gudron — fenoli — sol. NaOH şi gudron—fenoli—sol. fenolaţi studiul echilibrului de fază a fost impus de complexitatea amestecurilor vehiculate în procesul de separare a fenolilor din resurse cocsochimice, pentru care nu s-au găsit date în literatura de specialitate.*

Determinările pentru studiul echilibrului de fază s-au efectuat într-o pîlnie de separare termostatată la 50°C, temperatura fiind astfel aleasă încît naftalina prezentă în amestec să fie complet solubilizată.

Experimental s-au preparat amestecuri sintetice de gudron — amestec de fenoli — solvent (soluţie de NaOH sau fenolaţi) care s-au agitat în pîlnia de separare timp de o oră, determinat ca fiind suficient pentru realizarea practică a echilibrului de faze. S-au separat cele două faze şi s-a analizat conductometric concentraţia de fenoli totali (legaţi şi liberi) în extract şi conţinutul de fenoli reziduali în rafinat prin metoda Kattwinkel, conform STAS 3362/76.

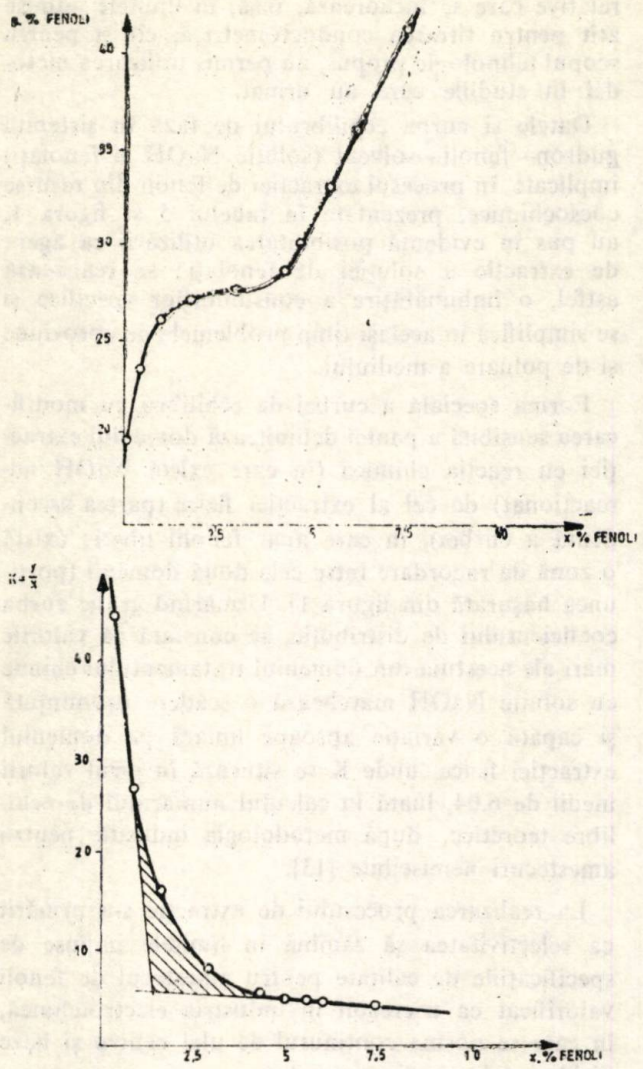



Fig. 1. Curbele de echilibru pentru sistemul gudron-fenoli-solvenţi.

Din compoziţia fazelor prezentată în tabelul 5 s-au calculat coeficienţii de distribuţie şi s-a construit curba de echilibru din figura 1, care a pus în evidenţă posibilitatea obţinerii în procesul de extracţie, a fenolaţilor suprasaturaţi, în care apar fenolii liberi.

**Tabelul 5**

DATE EXPERIMENTALE PENTRU TRASAREA CURBEI DE ECHILIBRU

| Conţinut fenoli, % | | Coeficient de distribuţie |
|---|---|---|
| rafinat ulei neutru | extract soluţie fenolaţi | |
| $x$ | $y$ | $K = \frac{y}{x}$ |
| 0,1 | 18,8 | 188 |
| 0,5 | 22,6 | 45,2 |
| 1,0 | 26,5 | 26,5 |
| 2,0 | 27,0 | 13,5 |
| 3,0 | 27,5 | 9,2 |
| 4,3 | 28,5 | 6,7 |
| 4,8 | 30,0 | 6,2 |
| 5,5 | 33,0 | 6,0 |
| 6,2 | 36,0 | 5,8 |
| 7,5 | 41,2 | 5,5 |

**Tabelul 6**

STUDIUL EXTRACŢIEI ÎN SISTEM DISCONTINUU

**a. Cu soluţie NaOH 12%**

| Cantitate, g | | | Raport $E/R$ | Coef. consum g.NaOH / g fenoli | Fenoli în rafinat, % | Extract — sol. fenolaţi, % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| fracţie gudron | NaOH soluţie | NaOH 100 % | | | | fenoli legaţi | NaOH liber |
| 100 | 80 | 9,6 | 1,45 | 0,38 | 4,2 | 21,5 | 0,8 |
| 100 | 90 | 10,8 | 1,54 | 0,43 | 1,5 | 20,9 | 1,0 |
| 100 | 100 | 12,0 | 1,68 | 0,48 | 0,9 | 19,5 | 1,8 |
| 100 | 110 | 13,8 | 1,82 | 0,52 | 0,5 | 18,3 | 2,9 |
| 100 | 125 | 15,0 | 2,05 | 0,60 | lipsă | 16,7 | 3,4 |

**b. Cu soluţie fenolaţi**

| Cantitate, g | | Raport $E/R$ | Fenoli în rafinat, % | Extract — fenolaţi suprasaturaţi, % | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| fracţie gudron | sol. fenolaţi | | | fenoli liberi | ulei neutru | baze piridinice |
| 100 | 100 | 1,50 | 8,5 | 15,1 | 2,5 | 0,43 |
| 100 | 120 | 1,75 | 7,0 | 13,8 | 1,8 | 0,34 |
| 100 | 150 | 2,12 | 6,5 | 11,6 | 1,0 | 0,23 |
| 100 | 200 | 2,75 | 5,0 | 9,4 | 0,5 | 0,15 |

3. *Testarea solvenţilor în procesul de extracţie* a fost efectuată iniţial în sistem discontinuu, în modul descris anterior, asupra unei fracţii de gudron indigen cu 25% fenoli, obţinîndu-se rezultatele prezentate în tabelul 6. S-a urmărit influenţa raportului solvent faţă de gudron asupra concentraţiei de fenoli şi a contaminării cu baze piridinice a extractului, criterii luate în considerare la stabilirea condiţiilor optime pentru realizarea procesului de extracţie.

Experimentările au fost continuate pe instalaţia din figura 2 cu funcţionare continuă, avînd ca utilaj principal o coloană cu umplutură din inele ceramice de $10 \times 8 \times 1{,}8$ mm echivalentă unui echilibru teoretic. Valorile concentraţiei şi ale debitelor soluţiilor alimentate s-au plasat în domeniul celor găsite convenabile în studiul efectuat anterior. Solventul, $E_0$, faza continuă care udă mai bine umplutura (soluţia de fenolaţi sau soluţie de NaOH), alimentată la partea superioară printr-un sistem Mariotte, iese la baza coloanei şi urcă printr-o conductă de sticlă din deversorul *8*, fiind colectată în vasul de extract *10*.

Materia primă, $R_0$, fracţia de gudron a fost alimentată la baza coloanei cu o pompă dozatoare *5*; între pompa dozatoare şi coloana de extracţie a fost intercalat un dispozitiv *6* în care înălţimea hidrostatică egalează presiunea coloanei de lichid din aparatul de extracţie. Rafinatul, $R$, iese la vîrful coloanei şi curge într-un vas de colectare *11*.

Temperatura de 50°C a fost asigurată prin circulaţie de lichid termostatat în mantaua coloanei.

Condiţiile de lucru şi performanţele obţinute la testarea celor doi solvenţi sînt prezentate în tabelul 7.

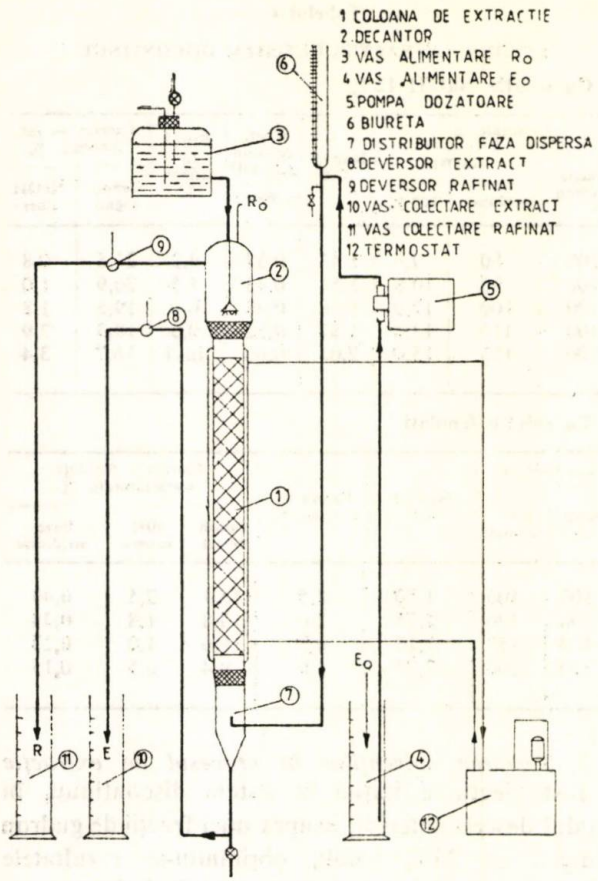



Fig. 2. Schema instalației de laborator pentru extracție.

**Tabelul 7**

STUDIUL EXTRACȚIEI PE COLOANA DE LABORATOR

| Debite, ml/h | | | Conținut fenoli, % | | | | | Grad de recuperare fenoli pe fază |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| fracție gudron | sol. fenolați | sol. NaOH | fracție gudron | rafinat ulei neutru | extract — sol. fenolați: liber | legați | NaOH liber | |
| *Extracție fizică* | | | | | | | | |
| 250 | 350 | — | 25 | 6,2 | 12,3 | 20 | — | 0,80 |
| 250 | 375 | — | 25 | 5,4 | 11,5 | 20 | — | 0,84 |
| 250 | 400 | — | 25 | 4,8 | 10,3 | 20 | — | 0,87 |
| *Extracție chimică* | | | | | | | | |
| 200 | — | 50 | 5 | 0,8 | — | 13,1 | 4,0 | 0,85 |
| 200 | — | 75 | 5 | 0,5 | — | 9,2 | 2,3 | 0,91 |
| 200 | — | 100 | 5 | 0,3 | — | 7,8 | 1,8 | 0,95 |

## II. Rezultate și discuții

Din compararea datelor analitice prezentate în tabelele 3 și 4 reiese că, atît din soluții toluenice, (sintetice), cît și efectiv din soluții de gudron (practice) eroarea relativă a rezultatelor analitice față de valorile calculate pe bază de bilanț, s-a menținut aproximativ în aceleași limite de 1—5%, observîndu-se o ușoară creștere la 7—10%, în cazul probelor cu un conținut mai mic (sub 2%) de NaOH și fenoli liberi. Aceste valori ale erorilor relative care se încadrează, însă, în limitele admise atît pentru titrarea conductometrică, cît și pentru scopul tehnologic propus, au permis utilizarea metodei în studiile care au urmat.

Datele și curba echilibrului de fază în sistemul gudron—fenoli—solvent (soluție NaOH și fenolați) implicate în procesul extracției de fenoli din resurse cocsochimice, prezentate în tabelul 5 și figura 1, au pus în evidență posibilitatea utilizării ca agent de extracție a soluției de fenolați; se realizează astfel, o îmbunătățire a consumurilor specifice și se simplifică în același timp problemele de coroziune și de poluare a mediului.

Forma specială a curbei de echilibru cu modificarea sensibilă a pantei delimitează domeniul extracției cu reacția chimică (în care există NaOH nereacționat) de cel al extracției fizice (partea ascendentă a curbei), în care apar fenolii liberi; există o zonă de racordare între cele două domenii (porțiunea haşurată din figura 1). Urmărind grafic curba coeficientului de distribuție, se constată că valorile mari ale acestuia din domeniul tratamentului chimic cu soluție NaOH marchează o scădere pronunțată și capătă o variație aproape liniară pe domeniul extracției fizice, unde K se situează în jurul valorii medii de 6,04, luată în calculul numărului de echilibre teoretice, după metodologia indicată pentru amestecuri nemiscibile [13].

La realizarea procesului de extracție s-a urmărit ca selectivitatea să rămînă în limitele impuse de specificațiile de calitate pentru amestecul de fenoli valorificat ca tricrezoli în industria electrotehnică, în care se norma conținutul de ulei neutru și baze piridinice la maximum 0,2%.

Datele prezentate în tabelul 6 arată că extracția cu soluție de NaOH poate asigura o defenolare aproape completă la un raport solvent: fracție gudron cuprins între (1÷1,25):1, obținîndu-se ca extract o soluție de fenolați ce conține 18—20% fenoli legați și 4—2% NaOH liber. Utilizînd ca agent de extracție soluția de fenolați, selectivitatea procesului se menține în limita valorilor impuse, la un raport solvent: fracție gudron de 1,5:1, atingîndu-se în aceste condiții o concentrație de fenoli liberi în extract de 11,6%, ceea ce revine unei recuperări de 80% din conținutul total de fenoli.

Pentru o epuizare aproape completă a potențialului de fenoli disponibil (condiție cerută și de utilizările ulterioare ale uleiului neutru), procesul se completează cu o treaptă suplimentară de extracție a fenolilor din rafinat cu soluție de NaOH.

Condițiile de lucru și performanțele obținute la testarea extracției cu cei doi solvenți (soluția de fenolați și soluția de NaOH) pe coloana continuă de laborator, a dovedit aplicabilitatea procedeului, obținîndu-se rezultatele prezentate în tabelul 7.

## III. Concluzii

1. Studiul echilibrului de fază în sistemul studiat a arătat posibilitatea extracției directe a fenolilor utilizînd ca solvent soluția de fenolați. Pentru asigurarea selectivității procesului, raportul optim solvent: fracție de gudron este 1,5:1.

2. Obținerea concomitentă a fenolaților suprasaturați și gudron complet defenolat este posibilă într-un echipament de extracție cu o eficacitate de 3—4 echilibre teoretice, cu reflux de spălare în care un echilibru din partea de sus este consacrat unei tratări suplimentare a gudronului cu soluție de NaOH, iar celelalte pentru suprasaturarea fenolaților.

3. Randamentul de recuperare a fenolilor la extracție este de peste 98%, iar consumul de NaOH 30—35% din cel teoretic necesar pentru legarea totală a fenolilor.

4. După reextracția fenolilor liberi cu un eter cu punct mediu de fierbere, soluția de fenolați rafinată prin stripare cu abur este recirculată în proces.

**Bibliografie**


1. CATANĂ, E. ș.a., Rev. Chim. (București), 37, nr. 8, 1986, p. 682.
2. FAITH, W. L. și WILEY, L. „Industrial Chemicals", New York, 1966.
3. FRANCK, H. G. și COLLIN, G. „Steinkohlenteer", Springler Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1969.
4. LEESKY, H. E., Hydrocarbon Processing, ian., 1978, p. 191.
5. PANCOV, G. I., și PAȚ, B. H., Himia Tverdova Topliva, 3, 1969, p. 93.
6. STILL, C., Brevet R.F.G. nr. 1173105, 1965.
7. TERRES, E., Brevet R.F.G. nr. 1001279, 1957.
8. MUNDERLOH, H., Brevet Franța nr. 1316785, 1963.
9. EISENLOHR, K. H., Brevet S.U.A. 3277185, 1966.
10. STILL, C., Brevet R.F.G. nr. 1144287, 1965.
11. MARCUS, G. A., Koks i khimia, 10, 1974, p. 29.
12. KUBICKA, R. și KVAPIL, Z., Brennstoff Chemie, 46, nr. 3, 1980, p. 66
13. SOARE, S., PRECUP, I. și TAREN, C „Extracție lichid — lichid". Ed. Tehnică București, 1963, p. 154.



**Intrat în redacție: 29.I.1990**


# recenzii

A. Z. JUHASZ și L. OPOCZKY. Mechanical Activation of Minerals by Grinding: Pulverizing and Morphology of particles. **Activarea mecanică a mineralelor prin măcinare: pulverizarea și morfologia particulelor.**

Académiai Kiadó, Budapesta, 1990, 234 p.

Autorii monografiei „Activarea mecanică a mineralelor prin măcinare: pulverizarea și morfologia particulelor" prezintă o sistematizare a informațiilor din literatura de specialitate și a celor obținute din studii și cercetări proprii, referitoare la măcinarea fină, la activarea mecanică și mecano-chimică, în cazul unor materiale din industria materialelor de construcție, în principal a silicaților. Subiectul cărții cuprinde discutarea transformărilor structurale și chimice apărute în urma unor acțiuni mecanice în timpul măcinării.

În general, în lucrări anterioare acesteia, măcinarea a fost definită ca o operație pur mecanică. Această definiție ar fi corectă dacă măcinarea n-ar fi decît o reducere a dimensiunilor. În prezent, există multe date experimentale, care arată că măcinarea fină presupune în primul rînd schimbări fizico-chimice care afectează proprietățile intrinseci ale materialului și care nu pot fi explicate adecvat numai prin reducerea dimensiunilor particulelor.

Din punctul de vedere al autorilor acestei monografii, mecano-chimia înțelege acele modificări structurale și fizico-chimice (ca și reacțiile chimice) care sînt induse în solide prin deformare, dezintegrare sau dispersie, ca rezultat al aplicării unei energii mecanice sau care sînt o consecință a unor astfel de acțiuni.

Monografia cuprinde un material bogat, bine sistematizat în șase capitole.

Primul capitol prezintă generalități asupra activării mecanice și definește scopul mecano-chimiei. Capitolul al doilea, „Caracterizarea și metodele de examinare a sistemelor disperse" se ocupă în primul rînd de caracterizarea structurii de volum a sistemelor solide disperse, de determinarea dimensiunii particulelor și a distribuției acestora, a suprafeței specifice și în final discută metodologia de investigare a fenomenului mecano-chimic.

În capitolul al treilea, autorii studiază „Modificările în structura și reactivitatea chimică a solidelor datorate deformării și fracturării" și în mod special modificări structurale asociate cu deformarea. Procesul măcinării fine este discutat în capitolul al patrulea, iar în capitolul cincilea, „Modificări structurale și reacții mecano-chimice induse de măcinarea fină" sînt prezentate și discutate tipurile de reacții mecano-chimice, și anume, disocierea mecano-chimică, descompunerea mecano-chimică, reacțiile mecano-chimice între gaze și solide etc. În partea a doua a acestui capitol se discută efectul activării mecano-chimice asupra proprietăților fizico-chimice și tehnologice ale silicaților și ale altor materiale folosite în industria silicaților. Se dau exemple de modificări ale structurii cristaline, modificări de solubilitate, modificări ale proprietăților dielectrice, modificări în cazul reacțiilor care se produc la temperaturi înalte etc. Echipamentele de măcinare fină, cum ar fi: mori cu bile, mori prin frecare. vibratoare, dezintegratoare, mori planetare sînt prezentate în ultimul capitol, al șaselea.

Fiecare dintre capitolele lucrării cuprinde diagrame și fotografii, precum și trimiteri la literatura de specialitate și la lucrări deja apărute ale autorilor.

Cartea se adresează specialiștilor din chimie și din alte domenii ale științei și industriei, acelora care sînt interesați în probleme de mecano-chimie, în special din industria silicaților.

MARGARETA CRAIU

CRISTINA VLASE
EUGEN DIACONU
AUREL VLASE
ERVGHENIA URSESCU

# Procedeu de obținere a etilsuccinatului de eritromicină. Modelare și optimizare

C.Z.: 615.777/1.779 : 681.5.015

*Se prezintă un procedeu de preparare a etilsuccinatului de eritromicină prin acilarea eritromicinei cu clorură de monoetilsuccinil în solvenți cloruraţi anhidri, în prezență de bicarbonat de sodiu ca acceptor de acid clorhidric. S-au stabilit parametrii ce influențează calitativ și cantitativ procesul, precum și un model matematic empiric pe baza căruia s-au determinat valorile optime ale parametrilor cantitativi în vederea maximizării randamentului.*

*The preparation of the erythromicin ethylsuccinate by the acylation of the erythromicin with monoethylsuccinyl in chlorinated, anhydrous solvents in the presence of sodium hydrogen carbonate as a hydrochloric acid acceptor is presented. The parameters qualitatively and quantitatively influencing the process have been established as well as a mathematical empirical model which was used for the determination of the optimal values of the quantitative parameters in order to improve the yield.*

*Описан метод получения этилсукцината эритромицина путём ацилирования эритромицина хлорангидридом моноэтилового эфира янтарной кислоты в безводных хлорированных растворителях, в присутствии бикарбоната натрия в качестве акцептора хлористого водорода. Установлены параметры, которые влияют качественно и количественно на процесс, а также эмпирическая математическая модель, на основе которой были определены оптимальные значения количественных параметров для осуществления максимального выхода.*

Etilsuccinatul de eritromicină este un ester al eritromicinei, cu spectru antimicrobian similar. Prezintă o bună absorbție orală și este lipsit de gustul amar caracteristic eritromicinei.

Procedeele de preparare a etilsuccinatului de eritromicină prezentate în literatură constau în acilarea eritromicinei cu clorură de monoetilsuccinil în acetonă anhidră, în prezență de acceptori de acid clorhidric [1, 2] (fig. 1).

Antibioticul se izolează din masa de reacție prin precipitare cu apă și se purifică prin recristalizare în acetonă-apă, existînd posibilitatea hidrolizei esterului atît în timpul prelucrării masei de reacție, cît și în timpul uscării, cu influențe asupra randamentului și calității produsului.

Avîndu-se în vedere aceste inconveniente, s-a studiat și s-a realizat un procedeu de acilare a eritromicinei cu clorură de monoetilsuccinil în solvenți cloruraţi anhidri și s-a izolat etilsuccinatul de eritromicină prin precipitare cu un solvent organic (eter de petrol, hexan).

Ing. CRISTINA VLASE, ing. EUGEN DIACONU, ing. AUREL VLASE și ing. EVGHENIA URSESCU, Centrul de cercetări pentru Antibiotice—Iași.

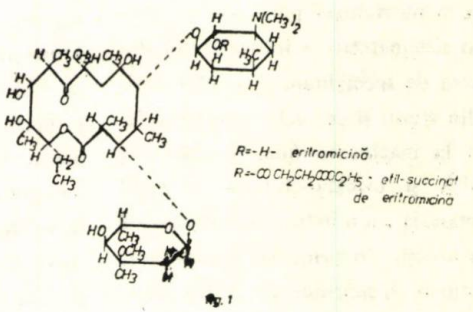



Fig. 1.

În lucrare se prezintă stabilirea parametrilor ce influențează acilarea în solvenți cloruraţi și a unui model matematic care corelează randamentul cu parametrii cantitativi, în vederea determinării valorilor lor optime.

## I. Partea experimentală

1. *Programarea experiențelor și trierea variabilelor*

Cercetările preliminare au arătat că reacția de acilare este influențată calitativ și cantitativ de un număr mare de parametri. Pentru evaluarea rapidă

a influenţei acestor parametri s-a ales o matrice de experimentare corespunzătoare unui program saturat de opt experienţe [4] (tabelul 1).

**Tabelul 1**

MATRICE DE EXPERIMENTARE

| Nr. exp. | *A* | *B* | *C* | *D* | *E* | *F* | *G* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | + | + | − | − | + | − | − |
| 2 | + | − | + | − | − | + | + |
| 3 | − | − | + | + | + | − | + |
| 4 | − | + | − | + | − | − | + |
| 5 | + | − | − | − | + | + | − |
| 6 | − | − | − | + | − | + | + |
| 7 | − | + | + | − | + | + | − |
| 8 | + | + | + | + | − | − | − |

Nivelurile şi efectele variabilelor sînt prezentate în tabelul 2.

Pentru evaluarea influenţei parametrilor asupra reacţiei de acilare, s-au determinat efectele variabilelor cu care s-au calculat valorile testului Student; variabilele fictive s-au utilizat pentru determinarea estimaţiei dispersiei efectelor.

Semnificaţia fiecărui parametru se obţine din tabelele distribuţiei Student funcţie de valoarea testului pentru două grade de libertate.

Studiul efectuat a pus în evidenţă dependenţa calităţii etilsuccinatului de eritromicină de primii trei parametri luaţi în discuţie, în ordinea:

— raport molar clorură acidă/eritromicină;
— timp de reacţie;
— temperatură.

S-au stabilit experimental valorile acestor parametri, astfel încît să se obţină un produs de calitate corespunzătoare utilizării terapeutice, respectiv s-a urmărit conţinutul în eritromicină neesterificată, care trebuie să fie mai mic de 5%.

S-a evidenţiat, de asemenea, dependenţa randamentului de reacţie de următorii parametri:

— raport molar bicarbonat de sodiu/clorură acidă;
— temperatură;
— concentraţie, ml/g eritromicină;
— timp de reacţie.

Valorile temperaturii şi ale timpului de reacţie fiind fixate ca urmare a cerinţelor de calitate, s-a stabilit un model empiric al randamentului în funcţie de ceilalţi doi parametri cantitativi:

— raport molar bicarbonat/clorură acidă;
— concentraţie, ml/g eritromicină, în vederea stabilirii valorilor lor optime.

2. *Modelarea şi optimizarea*

S-a ales ca program de experimentare un program central poligonal şi s-a propus pentru randament o ecuaţie de regresie de ordinul II, de forma:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}\Delta x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \qquad (1)$$

Valorile reale şi codificate ale variabilelor, precum şi programul de desfăşurare a experienţelor şi valorile randamentului sînt prezentate în tabelele 3 şi 4.

**Tabelul 3**

NIVELURILE VARIABILELOR INDEPENDENTE

| Variabilă | | Niveluri codificate | | |
|---|---|---|---|---|
| | | −1 | 0 | +1 |
| raport molar: bicarbonat de sodiu/clorură acidă | $x_1$ | 2,5 | 3,0 | 3,5 |
| concentraţie, ml solvent/g eritromicină | $x_2$ | 10,0 | 12,5 | 15,0 |

**Tabelul 4**

MATRICEA DE EXPERIMENTARE

| Nr. crt. | Variabile independente | | | Randament | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $x_0$ | $x_1$ | $x_2$ | exp. | calcul. |
| 1 | 1 | 0,5878 | 0,809 | 81,0 | 81,04 |
| 2 | 1 | 0,9511 | −0,309 | 79,2 | 79,6 |
| 3 | 1 | 0 | −1 | 83,8 | 83,81 |
| 4 | 1 | −0,9511 | −0,309 | 71,5 | 71,7 |
| 5 | 1 | −0,5878 | 0,809 | 70,7 | 70,24 |
| 6 | 1 | 0 | 0 | 85,75 | 85,75 |

**Tabelul 2**

NIVELURILE ŞI EFECTELE VARIABILELOR

| Cod | Variabilă | Nivel | | Efect calitativ | Test t | | Efect cantitativ | Test t | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Specificare | − | + | | valoare | semnificaţie % | | valoare | semnificaţie % |
| *A* | Temperatură, °C | 10 | 30 | 8,25 | 1,84 | 82,1 | −2,75 | 1,55 | 86 |
| *B* | Timp, h | 2 | 5 | 9,25 | 1,4 | 84,1 | −2 | 1,12 | 81 |
| *C* | Raport molar: clorură acidă/eritromicină | 1,5 | 2,5 | 9,75 | 1,47 | 85 | −0,75 | 0,42 | — |
| *D* | Raport molar: bicarbonat de sodiu/clorură acidă | 2,5 | 3,5 | −4,25 | 0,64 | 71 | 4 | 2,26 | 92 |
| *E* | Concentraţie, ml solvent/g eritromicină | 10 | 15 | 0,25 | 0,03 | — | −2,5 | 1,41 | 84 |
| *F* | Fictivă | — | — | −6,5 | | | −0,25 | | |
| *G* | Fictivă | — | — | −6,75 | | | −2,5 | | |

Prelucrarea datelor pe calculator conform programului stabilit a condus la următoarea ecuaţie de regresie:

$$Y = 85{,}75 + 5{,}465x_1 - 3{,}23x_2 - 11{,}91x_1^2 - 5{,}17x_2^2 + 4{,}6x_1x_2 \quad (2)$$

Ecuaţia (2) descrie foarte bine dependenţa randamentului de cele două variabile independente, valorile experimentale şi calculate fiind foarte apropiate (tabelul 4).

Coeficientul variabilei $x_1$ fiind mai, mare decît cel al variabilei $x_2$, rezultă că randamentul depinde în mai mare măsură de raportul molar bicarbonat de sodiu/clorură acidă, decît de concentraţie. Acest lucru se observă şi reprezentînd grafic randamentul în funcţie de fiecare parametru (fig. 2—3), remarcîndu-se acelaşi tip de variaţie a lui $y$ cu $x_1$, respectiv $x_2$ (randamentul creşte pînă la atingerea unui maxim, apoi începe să scadă).

Pentru a vizualiza geometric modelul obţinut, s-a folosit tehnica transformării canonice [4], cu ajutorul căreia s-a ajuns la ecuaţia redusă:

$$-12{,}6x_1^2 - 4{,}5x_2^2 + 86{,}6 = 0 \quad (3)$$

Coeficienţii termenilor pătratici fiind negativi, ei indică faptul că în planul $x_1$—$x_2$ suprafaţa de răspuns este eliptică, deci existenţa unui maxim. Anulînd derivatele parţiale ale răspunsului, se obţine centrul elipselor în punctul de coordonate $x_1 = 0{,}184$, $x_2 = 0{,}23$.

Centrul elipselor reprezintă punctul de maxim al vechiului sistem dat de ecuaţia (2), în regiunea explorată. Conturile de răspuns al suprafeţei descrise de ecuaţia (2) sînt prezentate în figura 4.

Trecînd la variabile reale, din ecuaţia de regresie (1) se obţine randamentul maxim de 86,63% pentru un raport molar bicarbonat/clorură acidă egal cu 3,09 şi concentraţia de 11,9 ml solvent/g eritromicină, valori verificate experimental.

Etilsuccinatul de eritromicină obţinut prin acilare în solvenţi cloruraţi în condiţiile stabilite de studiul de optimizare corespunde calitativ farmacopeelor de uz internaţional (tabelul 5).

### 3. *Prepararea etilsuccinatului de eritromicină*

*Modul de lucru*

Soluţia obţinută prin dizolvarea a 10 g (1,36. $10^{-2}$ moli) eritromicină bază (cu activitate microbiologică de 900 μ/mg), în 150 ml $CH_2Cl_2$ anhidră, se distilă la vid slab pînă la volumul de 110 ml şi umiditatea mai mică de 0,1%.

Se adaugă 9 g bicarbonat de sodiu şi suspensia se răceşte la 5—10°C, după care se adaugă în picătură 10 ml soluţie 1:1 clorură de monoetilsuccinil în $CH_2Cl_2$ anhidră ($3{,}4.10^{-2}$ moli clorură acidă), în timp de o oră. După terminarea adăugării, se ridică temperatura de 23—28°C, menţinîndu-se suspensia sub agitare încă 4 h. În vasul de reacţie se introduc 100 ml apă, pentru solvirea sărurilor anorganice; după separarea fazelor, faza organică se spală cu soluţie diluată de carbonat de sodiu, apoi din nou cu apă, se anhidrizează cu sulfat de sodiu anhidru şi se precipită antibioticul cu trei

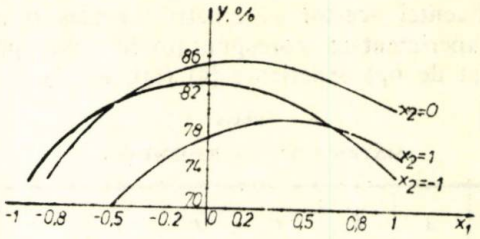



Fig. 2. Influenţa variabilei $x_1$ asupra randamentului pentru $x_2$ = constant.

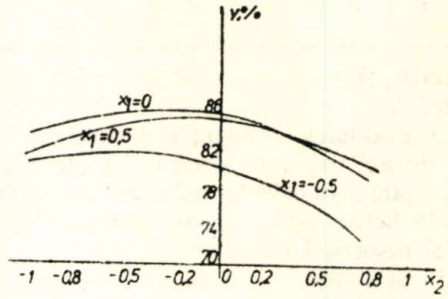



Fig. 3. Influenţa variabilei $x_2$ asupra randamentului pentru $x_1$ = constant.

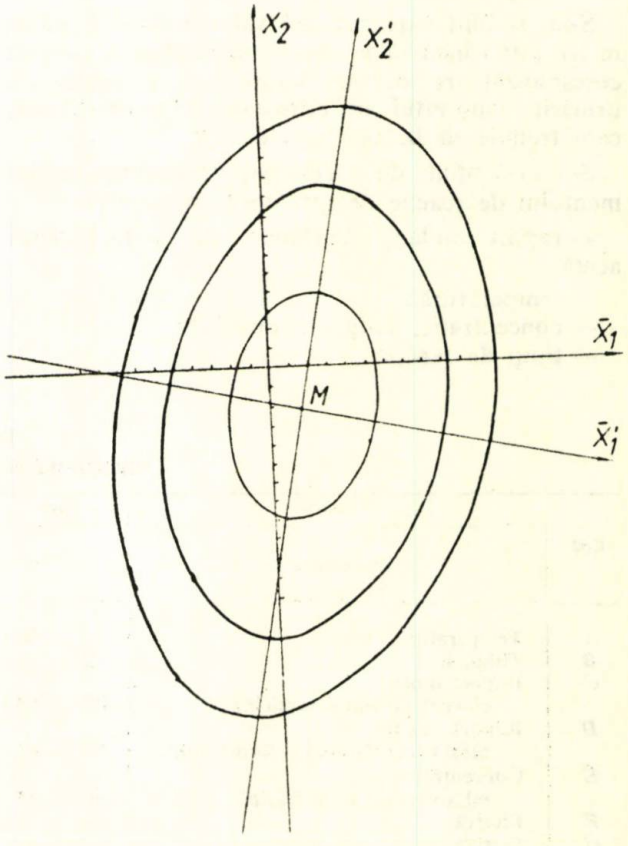



Fig. 4. Suprafeţe de răspuns.

Tabelul 5

CONDIȚII DE CALITATE PENTRU ETIL-SUCCINAT DE ERITROMICINĂ-SUBSTANȚĂ

| Nr. crt. | Condiții de calitate | Valori produs CCA | Valori admise de Farmacopeea europ. |
|---|---|---|---|
| 1 | activitate microbiol. | 780 u/mg | min. 760 u/mg |
| 2 | aspect | pulbere albă | pulbere albă |
| 3 | $/\alpha/_D^{20}$ (c. 1,0, acetonă) | $-75 \div -76°$ | $-70 \div -82°$ |
| 4 | pH suspensie, 1% | 6,5÷7,3 | 6,0÷8,5 |
| 5 | eritromicină | max. 5% | max. 5% |
| 6 | apă | max. 1% | max. 1% |
| 7 | reziduu sulfatat | max. 0,2%/g | max. 0,3%/g |

volume eter de petrol sau hexan. După uscare se obțin 10 g etilsuccinat de eritromicină cu activitate de 785 μ/mg și conținut în eritromicină mai mic de 3%, conținut evidențiat prin cromatografie în strat subțire [4]. Randament: 86,6%.

## II. Concluzii

— Efectuînd un număr redus de experiențe, s-au estimat parametrii care influențează calitativ și cantitativ acilarea eritromicinei cu clorură de monoetilsuccinil în solvenți cloruraţi anhidri.

— S-a stabilit un model matematic empiric al randamentului, care a permis determinarea valorilor optime ale parametrilor ce influențează cantitativ procesul.

— Studiile analitice au confirmat calitatea corespunzătoare a antibioticului, conform Farmacopeelor de uz internațional.

— S-au stabilit un procedeu original de sinteză a etilsuccinatului de eritromicină [5], în mediu organic anhidru, și un procedeu de izolare—purificare în absența apei, ceea ce evită fenomenul de hidroliză caracteristic procedeelor cunoscute.

— Procedeul a fost experimentat și se aplică industrial.


**Bibliografie**

1. CLARK, R. K., jr. Brevet Belgia nr. 562010, 1960.
2. * * * Abbott Laboratores, Brevet India. nr. 62148, 1960.
3. * * * Farmacopeea europeană, 1984.
4. MIHAIL, R., „Introducere în strategia experimentării cu aplicații din tehnologia chimică", Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1976.
5. VLASE, C., URSESCU, E și COJOCARU, M., Brevet RO nr. 97963, 1987.



Intrat în redacție: 24.VII.1989



În cadrul omagierii activității marilor personalități ale științei românești, se organizează simpozionul:

„CONTRIBUȚII ROMÂNEȘTI ÎN CHIMIA ȘI TEHNOLOGIA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI"

*Simpozionul se va desfășura în onoarea domnului doctor docent Ioan Gavăt* unul dintre întemeietorii cercetării românești în domeniul compușilor macromoleculari, savant și creator de școală, autorul primei cărți românești de chimia polimerilor.

Sînt chemați să participe cu lucrări științifice cercetători, cadre din învățămîntul superior, ingineri, care activează în sfera chimiei macromoleculare. De asemenea, sînt invitați să ia parte la lucrări toți cei care i-au fost discipoli sau colaboratori.

Data și locul desfășurării: *21—22 februarie 1991*
Centrul de Cercetări pentru Materiale Plastice, București, Spl. Independenței 202.

Informații suplimentare: dr. ing. Cornel Hagiopol, telefon 38 26 20 sau 38 30 80 int.224 și 37 65 00 int. 135

ION SEBE
ION LĂZĂRESCU

# Pigmenţi organici derivaţi de la 4-N,N'-dietilsulfonamido-2-metoxi-5-metilanilină

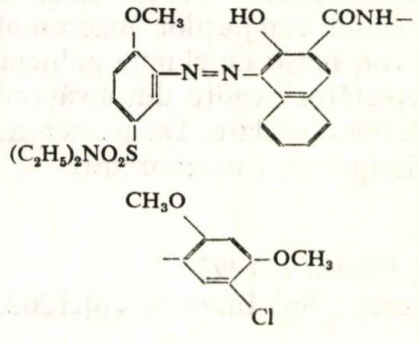
C.Z.: 667.622.1:547.551.52

*Se descrie sinteza 4-N,N'-dietilsulfonamido-2-metoxi-5-metilanilinei, prin acetilarea crezidinei, urmată de sulfoclorurare, amidare şi hidroliză. Toate etapele decurg cu randamente de peste 80%. Intermediarul astfel obţinut este utilizat ca diazocomponentă în sinteza unor pigmenţi organici, prin cuplarea sării sale de diazoniu la naftolii AS, AS-D, PT, AS-LC, AS-RS şi AS-SW, iar cu pigmenţii obţinuţi s-a colorat un lac poliesteric.*

*The synthesis of the 4-N,N'-diethylsulphonamide-2-methoxy-5-methylaniline by the acetylation of the kresidine, followed by sulphochlorination, amidation and hydrolysis is described. All stages have yields of above 80%. The thus obtained intermediate is used as a diazocomponent in the synthesis of organic pigments, by the coupling of its diazonium salt to AS,AS-D, PT,AS-LC, AS-RS and AS-SW naphthols. The obtained pigments were used for the colouring of a polyester varnish.*

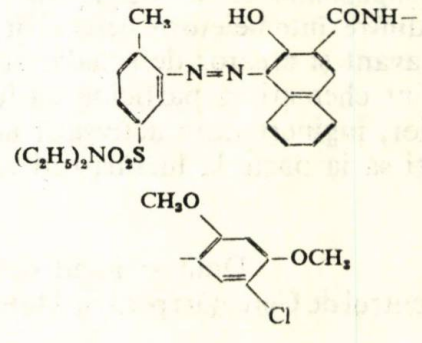
*Описан синтез 4-N,N'-диэтильсульфамидо-2-метокси-5-метиланилина путем ацетилирования крезидина с последующим сульфохлорированием, амидированием и гидролизом. Все фазы протекают с выходами свыше 80%. Так полученное промежуточное соединение используется как диазокомпонент в синтезе некоторых органических пигментов путём сочетания его диазониевой соли с нафтолами AS, AS-D, PT, AS-LC, AS-RS и AS-SW, а полученными пигментами окрашивали полиэфирный лак.*

Pigmenţii proveniţi de la o diazocomponentă având grefată pe nucleul benzenic o grupă sulfonamidică au foarte bune proprietăţi tinctoriale. Un astfel de pigment este pigmentul Roşu C.I. 5 (C.I. 12490), introdus pe piaţă sub numele de Permanent Carmin F.B. [1]:



(I)

Acest pigment este apreciat pentru foarte buna sa stabilitate la lumină, pentru buna rezistenţă la solvenţi şi pentru migrarea scăzută. Este utilizat cu succes la colorarea materialelor plastice. Proprietăţi similare are şi pigmentul Roşu C.I. 132, de nuanţă roşu-închis [2]:

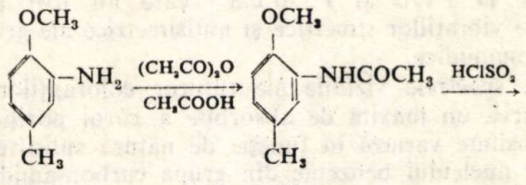


(II)

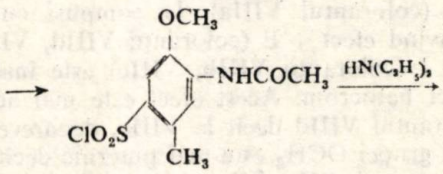
În lucrare se prezintă o gamă de pigmenţi proveniţi de la 4-N,N'-dietilsulfonamido-2-metoxi-5-metilanilină.

Dr. ing. ION SEBE şi ing. ION LĂZĂRESCU, Institutul Politehnic—Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.

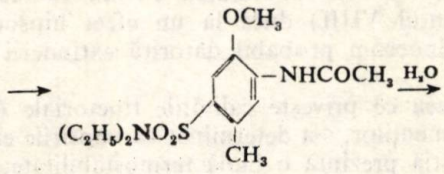
Sinteza 4-N,N'-dietilsulfonamido-2-metoxi-5-metilanilinei a fost realizată conform următoarei scheme de reacţii:



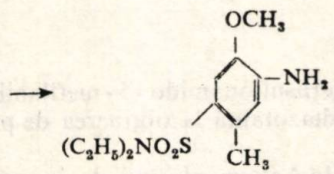
(III) (IV)



(V)

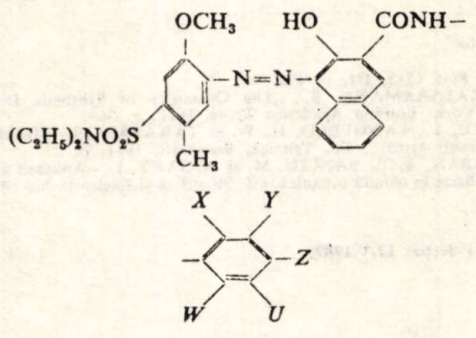


(VI)



(VII)

4-N,N'-dietilsulfonamido-2-metoxi-5-metilanilina a fost diazotată şi cuplată cu naftolii: AS, AS-D, PT, AS-LC, AS-RS, AS-SW, obţinîndu-se pigmenţii cu formula generală (VIII):



(VIII)

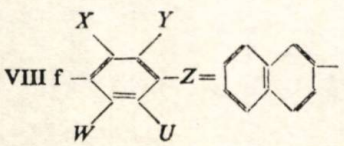
VIII a $X = Y = Z = U = W = H$

VIII b $X = CH_3$, $Y = Z = U = W = H$

VIII c $X = Y = U = W = H$, $Z = CH_3$

VIII d $X = U = OCH_3$, $Y = W = H$, $Z = Cl$

VIII e $X = OCH_3$, $U = CH_3$, $Y = W = H$, $Z = Cl$

VIII f 

## I. Partea experimentală

1. *Acetilarea 2-metoxi-5-metilanilinei (crezidina)* (III)

Peste 137 g (1 mol) crezidină se adaugă 98 ml acid acetic glacial, se încălzeşte 30 min pînă la 60°C, se răceşte apoi timp de o oră, la 30°C şi se adaugă timp de două ore 113 ml (1,2 moli) anhidridă acetică, la 40°C. Se ridică temperatura la 60°C şi se menţine timp de două ore. Amestecul de reacţie se toarnă pe apă cu gheaţă, se filtrează şi se spală cu apă rece pînă cînd filtratul este incolor. Se obţin 166,5 g acetilcrezidină (Rd. 93%) cu punctul de topire 113°C.

2. *Sulfoclorurarea acetilcrezidinei (IV)*

Peste 398 ml acid clorsulfonic răcit la 12°C se adaugă în porţii, timp de trei ore, cu agitare, 179 g (1 mol) acetilcrezidină la 30°C. Se ridică apoi temperatura la 60°C, unde se menţine patru ore. În final, masa de reacţie se toarnă pe apă şi gheaţă, precipitatul obţinut se filtrează şi se tasează bine. Se obţin 377,7 g precipitat umed.

3. *Amidarea 2-metoxi-4-clorsulfonil-5-metilacetanilidei (V)*

Peste 270 ml apă şi 251 ml (2,46 moli) dietilamină răcită la 20°C se adaugă, cu agitare timp de patru ore, turta umedă de 2-metoxi-4-clorsulfonil-5-metilacetanilidă (377,7 g), menţinînd temperatura între 20 şi 25°C, apoi se mai menţine masa de reacţie cu agitare la 20—25°C, timp de patru ore. În final, se acidulează cu 61 ml acid clorhidric 35%. Precipitatul obţinut se filtrează, se spală pe filtru pînă la neutru şi se usucă. Punctul de topire al produsului este 144°C, iar randamentul reacţiei, 90% faţă de acetilcrezidină.

4. *Hidroliza 4-N,N'-dietilsulfonamido-2-metoxi-5-metilacetanilidei (VI)*

Se adaugă 314 g 4-N,N'-dietilsulfonamido-2-metoxi-5-metilacetanilidă peste 64,8 g hidroxid de sodiu soluţie 10% şi se încălzeşte masa de reacţie, la reflux, timp de patru ore. Se răceşte la 20°C şi se neutralizează cu 91 ml acid clorhidric 35%. Precipitatul obţinut se filtrează, se spală pe filtru şi se usucă. Punctul de topire al produsului este 156°C, iar randamentul reacţiei, 95%.

5. *Sinteza pigmenţilor VIII*

a. Diazotarea 4-N,N'-dietilsulfonamido-5-metilanilinei se face după metoda diazotării directe [3].

b. Cuplarea sării de diazoniu a 4-N,N'-dietilsulfonamido-5-metilanilinei cu naftolii AS, AS-D, PT, AS-LC, AS-RS, AS-SW.

Naftolii AS, AS-D, PT, AS-LC, AS-RS şi AS-SW se dizolvă în soluţii concentrate de hidroxid de sodiu şi alcool etilic aflate în raport 3:1. La soluţiile obţinute (1 mol naftol) răcite la 10°C se adaugă treptat cu agitare soluţia rece (0—5°C) a sării de diazoniu (1 mol) ajustîndu-se permanent *p*H-ul în jurul valorii 8. Reacţia se definitivează în 60—90

min. Coloranţii precipitaţi se filtrează şi se spală pe filtru pînă la neutru, apoi se dispersează în apă şi se tratează cu soluţie de acid clorhidric pînă la *p*H 6—6,5. Se filtrează din nou, se spală pînă la neutru şi se usucă. Randamentele reacţiilor de obţinere şi caracteristicile coloranţilor obţinuţi sînt date în tabelul 1.

**Tabelul 1**

| Compus | Timp cuplare, min | Culoare pe lac poliesteric | η, % | Spectru VIZ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | λ, nm max. | log ε |
| VIIIa | 90 | purpuriu | 94 | 528 | 3,48 |
| VIIIb | 90 | purpuriu | 85 | 532 | 3,46 |
| VIIIc | 90 | purpuriu | 95 | 535 | 3,49 |
| VIIId | 60 | purpuriu | 96 | 546 | 3,73 |
| VIIIe | 60 | purpuriu | 93 | 538 | 3,05 |
| VIIIf | 60 | roşu | 92 | 440 | 2,96 |

6. *Analiza cromatografică, spectrală şi tinctorială*

Puritatea pigmenţilor a fost verificată prin cromatografie pe strat subţire, utilizînd ca suport silicagelul iar ca eluent, acid acetic şi cloroform, în raport 4 : 1.

Structura a fost verificată prin spectroscopie în IR şi VIZ, spectrele IR fiind efectuate în pastila de bromură de potasiu cu un spectrometru Specord 75/R Carl Zeiss Jena, iar spectrele VIZ, în soluţii de metanol, cu un spectrometru Specord UV-VIZ Carl Zeiss Jena.

Calităţile tinctoriale au fost testate prin colorarea unui lac poliesteric cu 2 % pigment şi pensulare pe o suprafaţă metalică.

## II. Rezultate şi discuţii

Spectrele IR ale compuşilor sintetizaţi conţin benzile atribuite principalelor grupe funcţionale, conform cu datele din literatură [4]. Astfel, grupa OH naftolică a fost identificată prin banda de absorbţie lată de la 3 400— 3 500 $cm^{-1}$ datorită legăturii de hidrogen cu grupa azo. Grupa azo a fost identificată prin banda slabă de la 1 030 $cm^{-1}$ şi cea de la 1 585 $cm^{-1}$, iar grupa amidică prin banda amidă I de la 1 650 $cm^{-1}$ şi banda amidă II de la 1 535 $cm^{-1}$. În spectrele tuturor compuşilor s-au identificat benzi de absorbţie de intensitate mare la 1 170 şi 1 330 $cm^{-1}$ care au fost atribuite vibraţiilor simetrice şi antisimetrice ale grupei sulfonamidice.

În spectrele vizibile ale tuturor coloranţilor se observă un maxim de absorbţie a cărui poziţie şi intensitate variază în funcţie de natura substituenţilor nucleului benzenic din grupa carbon-amidică. Trecerea de la compusul fără substituent pe acest nucleu (colorantul VIIIa), la compuşi cu substituent avînd efect + E (coloranţii VIIId, VIIIe) sau efect + I (coloranţii VIIIb, VIIIc) este însoţită de un efect batocrom. Acest efect este mai accentuat la colorantul VIIId decît la VIIIe, deoarece efectul + E al grupei $OCH_3$ este mai puternic decît efectul + I al grupei $CH_3$. Înlocuirea nucleului benzenic de la grupa carbonamidică cu un radical naftil (colorantul VIIIf) duce la un efect hipsocrom şi unul hipocrom probabil datorită extinderii conjugării.

În ceea ce priveşte calităţile tinctoriale obţinute ale pigmenţilor, s-a determinat că vopsirile efectuate cu aceştia prezintă o bună termostabilitate, insolubilitate în majoritatea solvenţilor şi nu migrează.

## III. Concluzii

1. 4-N,N'-dietilsulfonamido-5-metilanilinei se poate utiliza ca diazotantă la obţinerea de pigmenţi organici.

2. Se obţine în 4 etape, plecînd de la crezidină, intermediar folosit frecvent în sinteze de coloranţi, cu un randament global de 79,5 %

3. Calităţile tinctoriale ale pigmenţilor obţinuţi arată posibila utilizare practică a acestora.

4. 4-N,N'-dietilsulfonamido-5-etilanilina poate fi utilizată şi la obţinerea altor clase de coloranţi.

**Bibliografie**


1. • • • Fiat 1313, III, p. 495.
2. VENKATARAMANN, K., „The Chemistry of Synthetic Dyes", V, New York, London Academic Press, 1971, p. 369.
3. FLORU, L., LANGFELD, H. W. şi TĂRĂBĂŞANU-MIHĂILĂ, C., „Coloranţi azoici", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1981, p. 27.
4. BALABAN, A. T., BANCIU, M. şi POGÁNY, I., „Aplicaţii ale metodelor fizice în chimia organică, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1983.



Intrat în redacţie: 12.V.1989.

MARIANA NECHIFOR
GEORGETA POPESCU
CRISTINA NEACŞU
BUJOR ALBU
NICULAE LUCA
GHEORGHE NECHIFOR

# Membrane în procesele de separare

## IV. Aplicaţii ale membranelor de micro- şi ultrafiltrare la purificarea coloranţilor

C.Z.: 667.2:661.183.12

*S-a studiat obţinerea membranelor din polisulfonă pentru purificarea dispersiilor de coloranţi prin microfiltrare. Metoda inversiei de fază permite obţinerea de membrane cu caracteristici favorabile micro- şi ultrafiltrării şi cu structură asimetrică evidenţiată prin microscopie electronică cu baleiaj. Performanţele membranelor obţinute sînt determinate de condiţiile de exploatare (regim de curgere, presiune, natura agenţilor de dispersie). S-a evidenţiat fenomenul de polarizare de concentraţie, compactarea membranei şi formarea membranelor dinamice în procesul de îndepărtare a ionilor impurificatori din dispersiile de coloranţi.*

*The obtaining of the polysulphone membranes for the purification of the dispersion dyes by microfiltration was studied. The phase inversion method makes possible the obtaining of membranes with characteristics enabling the micro- and ultra-filtration and with an asymmetrical structure rendered evident by electron scanning microscopy. The performances of the obtained membranes have been determined by the exploitation conditions (flow conditions, pressure, nature of the dispersion agents). The phenomenon of the concentration polarization, the membrane compaction, the formation of dynamic membranes in the process of removing the impurifying ions from the dye dispersions were rendered evident.*

*Изучалось получение мембран из полисульфона для очистки дисперсий красителей микрофильтрованием. Метод инверсии фаз позволяет получать мембраны с благоприятными для микро- и ультрафильтрования характеристиками имеющие асимметричную структуру, доказанную при помощи сканнинговой электронной микроскопии. Достигаемые при помощи полученных мембран результаты определяются условиями эксплуатации (режим течения, давление, природа диспергирующих средств). Выявлено явление поляризации концентрации, компактирования мембраны и образования динамических мембран в процессе удаления примесей ионов из дисперсий красителей.*

Astăzi, în cel de-al patrulea deceniu de afirmare tehnologică a proceselor de membrană, s-a confirmat utilitatea şi eficienţa membranelor asimetrice de tip Loeb-Sourirajan [1]. Avantajele potenţiale pe care le implică aplicarea proceselor de purificare, separare şi concentrare cu membrane, reducerea consumurilor de materii prime şi materiale, economisirea de energie electrică şi termică, robusteţea şi flexibilitatea, posibilităţile largi de automatizare şi ridicare la scară, au fost demonstrate în practica industrială; o pătrime din producţia mondială de apă desalinizată (10 mil. $m^3$/zi) se obţine în prezent prin aceste procese [2, 3].

În industria coloranţilor, modernizarea proceselor tehnologice a determinat apariţia membranelor într-o serie de faze ca: sinteza intermediarilor [4], concentrarea soluţiilor de coloranţi [5] şi purificarea dispersiilor acestora [6], recuperarea produselor din efluenţi [7] şi reintroducerea apei industriale în proces [8]. Îndepărtarea ionilor impurificatori din coloranţi are drept scop stabilizarea pastelor acestora. Forma de livrare în pastă duce la economii importante de energie, însă se impune ca aceasta să fie stabilă cel puţin 9 luni.

În lucrarea de faţă se prezintă rezultatele cercetărilor privind obţinerea şi caracterizarea membranelor asimetrice ce se utilizează la îndepărtarea cationilor impurificatori, prin microfiltrare, din coloranţi de dispersie, de sulf şi metal complecşi. Se studiază, de asemenea, influenţa presiunii, a regimului de curgere şi a unor adaosuri de agenţi de dispersie asupra performanţelor procesului de microfiltrare.

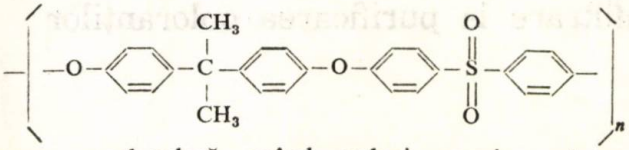
---

Nota a III-a a apărut în Rev. Chim. (Bucureşti), 41, nr. 4 1990, p. 320.

Ing. MARIANA NECHIFOR şi chim. GEORGETA POPESCU, Centrul de Chimie Fizică — Academia Română.
Chim. CRISTINA NEACŞU şi fiz. BUJOR ALBU, ICECHIM—Bucureşti.
Fiz. NICULAE LUCA şi ing. GHEORGHE NECHIFOR, Institutul Politehnic—Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.

**Partea experimentală**

Membranele au fost obținute prin metoda inversiei de fază, tehnica imersiei precipitării. Polimerul utilizat a fost polisulfonă de tip Udel, sintetizată de Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" Iași, cu structura:



masa moleculară avînd valori cuprinse între 35 000—45 000 Dalton. Solvenții utilizați: Dimetilformamida (DMF) Carlo Erba și N-metilpirolidona (NMP) indigenă, de la Combinatul Petrochimic Borzești. Nesolvenții pentru polimer sînt apa distilată și alcoolii inferiori de puritate analitică (metanol, etanol, izopropanol, izobutanil) [10].

Metoda de obținere a membranelor constă în prepararea unei soluții de polimer în DMF sau NMP, în concentrație de 10—20% în greutate, formarea pe o placă de sticlă a unei pelicule de 200—300 μm și coagularea acesteia într-o baie conținînd apă și/sau alcooli inferiori. După spălare, membrana obținută se supune testelor de microfiltrare a soluțiilor pentru stabilirea performanțelor [11, 12].

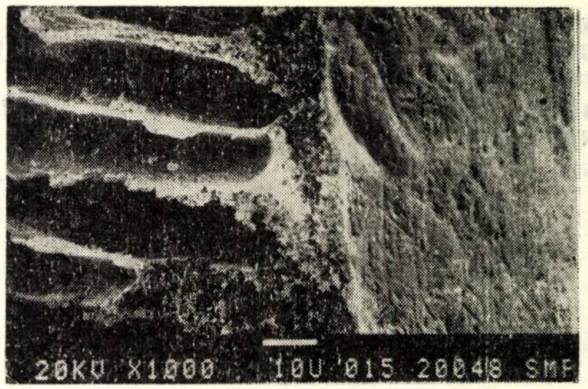
Au fost microfiltrate dispersii ale coloranților: albastru de dispersie (AD), Negru Lanestren (NL), roșu de dispersie (RD) și albastru de sulf (AS), fabricați la Întreprinderea Colorom-Codlea. Condițiile de testare au fost curgere tip piston (respectiv într-o celulă fără agitare, cu presiune de gaz inert, suprafață utilă a membranei 10 $cm^2$ și volum util 150 $cm^3$) și în regim turbulent cu recirculare și curgere tangențială (celulă cu suprafață activă de 100 $cm^2$, cu posibilitatea microfiltrării a 5 l de dispersie). Concentrația dispersiei de colorant este de 2—12%.

Membranele au fost vizualizate la microscopul electronic cu baleiaj Leitz REM 1 600 T, înainte și după utilizare în proces. Probele au fost preparate prin fracturare în azot lichid, metalizare în vid și expunere la fascicolul de electroni [13, 14].

Agenții de dispersie utilizați au fost: hidroxietilceluloza (HEC), carboximetilhidroxietilceluloza (CMHEC) obținuți de Întreprinderea de Fibre Artificiale „Viscofil"-București și Dispersil, produs de Întreprinderea Colorom-Codlea. Determinarea conținutului de ioni de Na, K, Mg, Ca, Cr s-a efectuat prin absorbție atomică, în colorant și în permeat.

**Rezultate și discuții**

Structura membranelor obținute este evidențiată prin microfotogramele din figura 1. Se remarcă asimetria membranei obținute în sistemul 15% polisulfonă (PSF) — DMF — izobutanol, macroporii cilindrici și stratul activ de 10 μm. În figura 2 se observă structura membranei obținute din sistemul 15% PSF—NMP—izopropanol, caz în care macroporii au diametrul inferior membranei din figura 1, grosimea stratului activ nedepășind 2 μm. Membrana obținută din sistemul 20% PSF—NMP—izobutanol are macroporii supradimensionați și stratul activ de peste 15 μm (fig. 3).




a

b

Fig. 1. Microfotograma membranei M I obținute din sistemul 10% PSF-DMF-izobutanol:
*a* — secțiunea membranei × 1 000, *b* — vederea suprafeței macroporoase ×496.

Fig. 2. Microfotograma membranei M II obținute din sistemul 15% PSF-NMP-izopropanol, × 664.

Fig. 3. Microfotograma membranei M III obținute din sistemul 20% PSF-NMP-izobutanol, × 576.

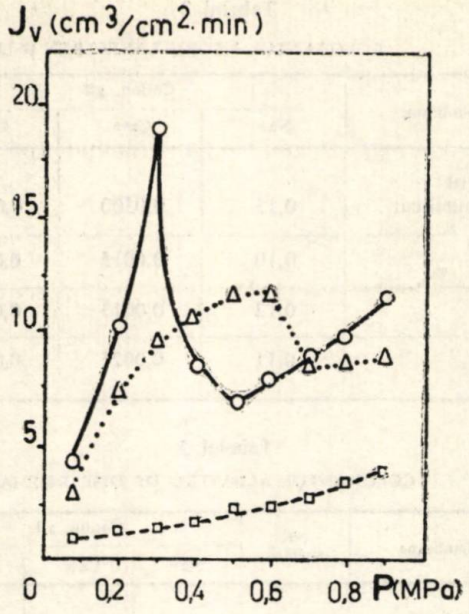



Fig. 4. Dependența fluxului apei distilate de presiunea de lucru pentru membrana M I (O), M II (△) și M III (□).

Rezultatele testelor de microfiltrare a apei distilate (la 0,1—1,0 MPa) în celula de curgere tip piston sînt redate în graficul din figura 4.

Dependența fluxului de permeat în funcție de presiune este specifică fiecărei membrane. În cazul membranei M I, se observă o creștere accentuată a fluxului pînă la 0,3 MPa după care are loc compactarea membranei care duce la diminuarea fluxului (fig. 5). Acest fenomen trebuie luat în considerare la stabilirea presiunii de lucru. Creșterea în continuare a presiunii peste 0,6 MPa duce la mărirea fluxului după o curbă cu pantă inferioară celei din zona 0,1—0,3 MPa. Pentru membrana M II, alura dependenței este asemănătoare, compactarea membranei fiind însă mai redusă: fenomenul nu se observă pentru membrana M III.

Microfiltrarea preliminară a colorantului Roșu de Dispersie s-a efectuat atît în regim de curgere tip piston, cît și tangențial. Concentrația colorantului a fost de 5%. În figura 6 se prezintă variația în timp a fluxului de permeat în cele două cazuri experimentale. Analiza permeatului a permis punerea în evidență a purificării colorantului de ionii de $Na^+$ și $K^+$, în condițiile unor pierderi de sub 0,1% (tabelul 1).

**Tabelul 1**

COLORANTUL ROȘU DE DISPERSIE (RD)

| Membrana | Cation, g/l | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $Na^+$ | $K^+$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ |
| Colorant nepurificat | 0,0026 | 0,0004 | 0,0018 | 0,0001 |
| Permeat M I | 0,0025 | 0,0004 | — | — |
| Permeat M II | 0,0026 | 0,0004 | — | — |
| Permeat M III | 0,0024 | 0,00035 | — | — |

Pe suprafața membranei se observă apariția unui strat de colorant organic (fig. 7), fenomenul conducînd la scăderea pronunțată a fluxului în cazul curgerii tip piston (polarizare de concentrație).

În microfotograma din figura 8 se poate măsura grosimea stratului decolorant care determină scăderea fluxului ($J_v$) de la:

$$J_v = \frac{\triangle P}{R_n}, \text{ la } J_v' = \frac{\triangle P}{R_n + R_c} \qquad (8)$$

unde: $\triangle P$ este diferența de presiune, $R_n$ — rezistența hidraulică a membranei și $R_c$ — rezistența hidraulică a stratului de colorant. Este evident, astfel, de ce în cazul curgerii tangențiale scăderea fluxului este mai lentă.

În tabelele 2, 3 și 4 se indică rezultatele purificării coloranților NL, AD și, respectiv, AS. Se remarcă îndepărtarea totală a cationilor impurificatori, cînd specia chimică în care sînt înglobați este solubilă și ineficiența operației în cazul în care specia ce conține cationul este greu solubilă, de exemplu $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$ (NL și AD). Nu se exclude interacțiunea mai pronunțată a cationilor polivalenți cu colorantul de separat.

Efectuarea unor operații repetate de spălare nu duce la pierderi suplimentare de colorant, dar este mai puțin eficientă (ionii impurificatori se îndepăr-

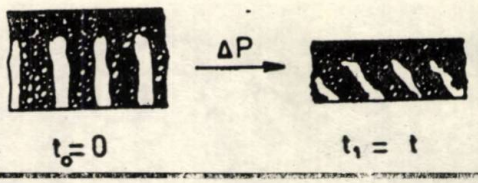



Fig. 5. Reprezentarea schematică a comportării membranelor la depășirea presiunii optime de lucru.

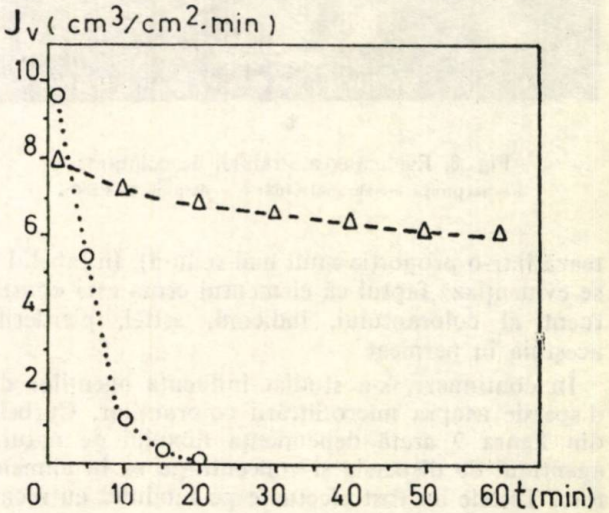



Fig. 6. Evoluția fluxului de permeat pentru curgerea tip piston (O) și curgerea tangențială (△) la 0,15 MPa pentru membrana M I.

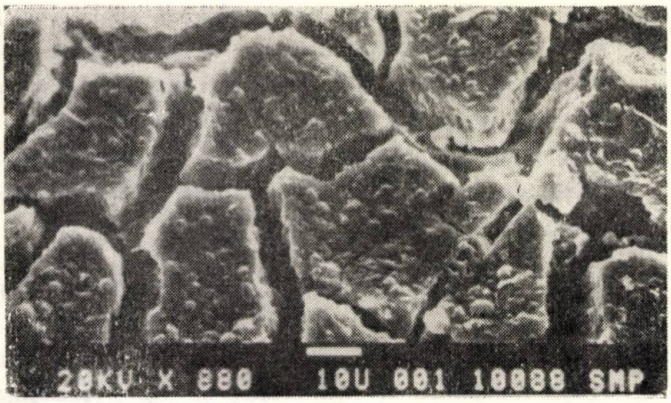
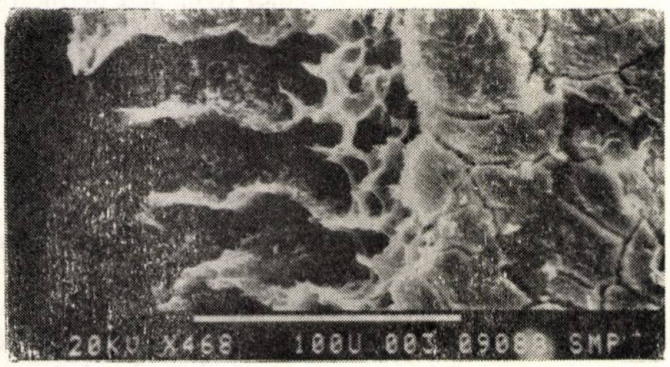
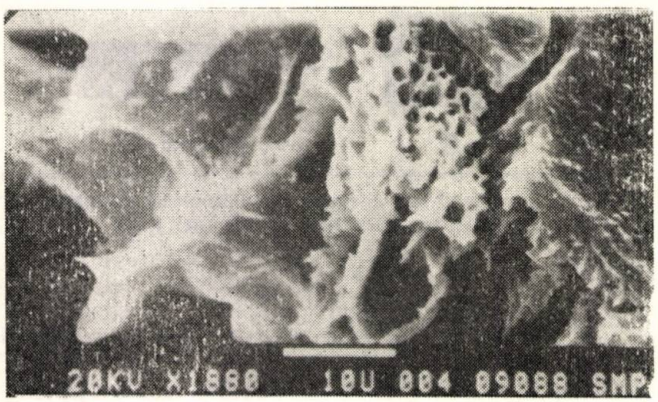


Fig. 7. Microfotograma suprafeţei membranei pe care apare stratul de colorant (×880).
Microfisurile stratului de colorant se datorează modalităţii de preparare a probei.



a



b

Fig. 8. Evidenţierea stratului de colorant:
*a* — secţiunea membranei×468: *b* — detaliu, (×1 880).

**Tabelul 2**

COLORANTUL NEGRU LANESTREN (NL)

| Membrana | Cation, g/l | | |
|---|---|---|---|
| | $Na^+$ | $Ca^{2+}$ | $Cr^{3+}$ |
| Colorant impurificat | 0,15 | 0,0300 | 0,0300 |
| M I | 0,10 | 0,0015 | 0,0003 |
| M II | 0,12 | 0,0013 | 0,0003 |
| M III | 0,11 | 0,0026 | 0,0004 |

**Tabelul 3**

COLORANTUL ALBASTRU DE DISPERSIE (AD)

| Membrana | Nr. spălării | Cation, g/l | | |
|---|---|---|---|---|
| | | $Na^+$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ |
| Colorant impurificat | — | 1,110 | 0,040 | 0,005 |
| M I | 1 | 1,060 | 0,040 | 0,005 |
| | 2* | 0,057 | 0,040 | 0,005 |
| | 3* | 0,030 | 0,040 | 0,005 |
| M II | 1 | 1,110 | 0,040 | 0,005 |
| | 2* | 0,066 | 0,010 | 0,003 |
| | 3* | 0,005 | 0,002 | sub 0,001 |
| M III | 1 | 1,140 | 0,040 | 0,005 |
| | 2* | 0,060 | 0,040 | 0,005 |
| | 3* | 0,030 | 0,040 | 0,004 |

* Analiza conţinutului de cationi după spălarea 2 şi 3 se face în colorantul concentrat.

**Tabelul 4**

COLORANTUL ALBASTRU DE SULF (AS)

| Membrana | Cation, g/l | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $Na^+$ | $K^+$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ |
| Colorantul impurificat | 0,36 | 0,02 | 0,065 | 0,004 |
| Permeat M I | 0,30 | 0,02 | 0,050 | 0,003 |
| Permeat M II | 0,23 | 0,02 | 0,050 | 0,002 |
| Permeat M III | 0,30 | 0,02 | 0,055 | 0,004 |

tează într-o proporţie mult mai redusă). În tabelul 2 se evidenţiază faptul că elementul crom este constituent al colorantului, indicînd, astfel, pierderile acestuia în permeat.

În continuare, s-a studiat influenţa agenţilor de dispersie asupra microfiltrării coloranţilor. Curbele din figura 9 arată dependenţa fluxului de natura agentului de dispersie şi concentraţia sa în alimentare. Testele au fost efectuate pe modulul cu recirculare şi curgere tangenţială.

Experimentele au avut în vedere faptul că adăugarea agentului de dispersie înainte de microfiltrare realizează, pe de o parte stabilizarea sistemului, pe de altă parte, purificarea de ioni atît a colorantului, cît şi a agentului de dispersie utilizat. Rezultatele obţinute indică drept favorabilă utilizarea ca agent de dispersie a produsului Dispersil. Deşi derivaţii de celuloză au o excelentă capacitate de dispersare, ei contribuie probabil la formarea unui strat de colorant mult mai compact şi mai aderent la suprafaţa membranei. Această ipoteză este fundamentată de rezultatele purificării prin ultrafiltrare a derivaţilor celulozici HEC şi CMHEC, cînd s-a observat obţinerea unor membrane dinamice [15].

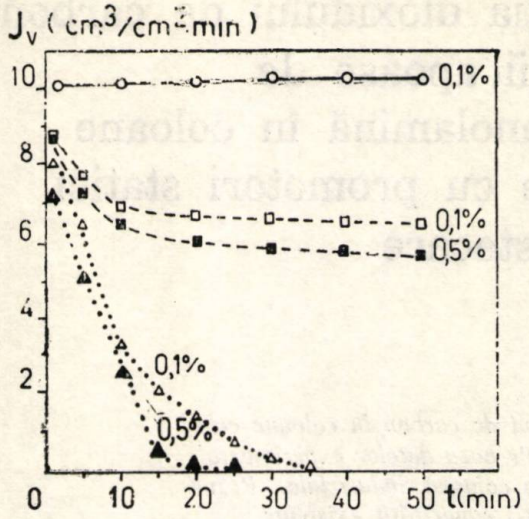



Fig. 9. Evoluţia fluxului în funcţie de agentul de dispersie utilizat:
Dispersil (○), HEC (□) şi CMHEC (△)

În concluzie, microfiltrarea coloranţilor utilizînd membrane asimetrice indigene constituie o metodă eficientă de îndepărtare a ionilor impurificatori, fără pierderi de colorant Presiunea optimă de lucru la microfiltrare depinde de natura membranei (modul de preparare). Presiunea la care se efectuează procesul trebuie să fie sub valoarea care determină fenomenul de compactare a membranei. Prelungirea duratei de exploatare a membranei se realizează prin utilizarea agenţilor de dispersie de tip „Dispersil", influenţa agenţilor de dispersie macromoleculari (derivaţi de celuloză) asupra procesului de microfiltrare fiind defavorabilă.

Realizarea practică a procesului impune utilizarea modulelor de recirculare şi curgere tangenţială pentru a micşora efectul polarizării de concentraţie (formarea stratului de colorant).

**Bibliografie**


1. LOEB, S. şi SOURIRAJAN, S., UCLA Rept. 60—60, 1959.
2. KOLOTURKYN, Ya. M., Uspehi Himii, 57, 1988, p. 873.
3. BLATT, W. F., „Membrane Separation Processes", Ed. Meares E. P. Elsevier, Amsterdam, 1976, p. 87.
4. * * * Brevet Japonia 58104961; C.A., 100, 8411, 1983.
5. MAJEWSKA-NOWAK, K. şi WINNICKI, T., Desalination, 60, 1986, p. 59.
6. SZUK, J. şi RUCKA, M., Chem. Eng. Commun, 19, nr. 1—3, 1982, p. 67.
7. TREFFRY-GOATLEY, K. şi BUCKLEY, C. A., Desalination, 47, 1983, p. 331.
8. DRIOLI, E. şi NAPOLI, R. M. A., Quad.-Ist. Ric. Acque, 45, 1979, p. 197.
9. BUTUC, E. şi MELNIC, E., „Polisulfonă aromatică pentru membrane", Primul Simpozion Naţional de Membranologie, Piatra Neamţ, 1988.
10. POPESCU, G., NECHIFOR, G., ALBU, B. şi LUCA, N., Rev. Roum. Chim., 34, nr. 1—2, 1988, p. 577.
11. WIJMANS, J. G., BAAIJ, J. P. B. şi SMOLDERS, C. A., J. Membr. Sci., 14, 1983, p. 263.
12. NECHIFOR, G., LUCA, N., POPESCU, G. şi NECHIFOR, M., Rev. Roum. Chim., 34, nr. 11—12, 1988, p. 2046.
13. FROMER, M. A. şi LANCET, D., „Reverse Osmosis Membrane Research", Ed. Lonsdale H. K. şi Podal H. E., Plenum Press, New York, 1972, p. 85.
14. NECHIFOR, G. şi POPESCU G., Al III-lea Simpozion de chimia coloizilor şi suprafeţelor, Timişoara, 1989.
15. NECHIFOR, M., NEACŞU, C., PERETZ, S. şi POPESCU, M., Al III-lea Simpozion de chimia coloizilor şi suprafeţelor, Timişoara, 1989.


Intrat în redacţie: 14.XII.1989

# cronică

Sub egida Academiei Române şi a reprezentanţei UNESCO în ţara noastră, între 1—5 oct. 1990, la Institutul de Cercetări chimice — Bucureşti a avut loc un ciclu de conferinţe cu titlul „Analiza structurală prin metode fizice moderne în chimia organică".

Sedinţa de deschidere a fost prezidată de acad. prof. Radu Grigorovici, vicepreşedintele Academiei Române, acad. Petre Spacu, preşedintele Secţiei de Ştiinţe Chimice a Academiei, acad. prof. dr. doc. Alex. T. Balaban şi ing. Sever Şerban, directorul ICECHIM — Bucureşti. A participat Leland C. Barrows de la Centrul european pentru învăţămîntul superior — UNESCO.

Conferinţele au fost susţinute de personalităţi ştiinţifice marcante de la institute şi universităţi prestigioase din Europa. Au fost prezentate atît teme de interes general pentru cercetătorii care se ocupă de analiza structurală, cum ar fi: „Băncile de date în serviciile de documentare din chimie" şi „Accesul la informaţie — o utopie ?", susţinute de prof. Reiner Lukenbach, directorul Institutului Beilstein din Frankfurt pe Main, cît şi teme de strictă specialitate. Dintre acestea trebuie menţionate: „Spectroscopie Raman cu surse laser" şi „Spectroscopie de I.R. cu transformată „Fourier" — dr. J. P. Forgerit de la CNRS — Paris, Spectrometria de masă — prof. Helmut Schwartz, Institutul de Chimie Organică al Universităţii Tehnice din Berlinul de Vest, „Spectroscopie fotoelectronică" şi ESCA — prof. Rolf Gleiter, Universitatea din Heidelberg şi „Spectroscopie de raze X" — dr. Nina Furmanova, Institutul de Cristalografie al Academiei de Ştiinţe URSS — Moscova.

La aceste conferinţe au participat cercetători şi cadre didactice — a căror preocupare este analiza structurală — de la Institutul de cercetări chimico-farmaceutice, ICECHIM — Bucureşti, Facultatea de Chimie, Facultatea de Chimie Industrială, Centrul de Chimie Organică, Centrul de Chimie Fizică.

Această iniţiativă, susţinută şi de demonstraţii practice şi material informativ în ceea ce priveşte informarea şi documentarea, a avut rolul şi meritul — de a suplini parţial lipsa de informaţie pe care cercetarea românească l-a resimţit în acest domeniu.

RODICA FORNICĂ

RADU VLĂDEA
LUCIAN RUSNAC
TIBERIU ŞICLOVAN
TEODOR TODINCĂ

# Absorbţia dioxidului de carbon în soluţii apoase de monoetanolamină în coloane echipate cu promotori statici de amestecare

C.Z.: 546.264–31:66.07

*În lucrare se studiază absorbţia dioxidului de carbon în coloane echipate cu promotori statici de amestecare. Pe baza datelor experimentale se simulează, pe un calculator TIM-S, o coloană industrială. Rezultatele obţinute indică posibilitatea dublării capacităţii existente.*

*The absorption of carbon dioxide in aqueous solution of MEA is studied. A computer simulation of an industrial unit, based on experimental data, is discussed. The obtained results show the possibility of doubling the existing capacity.*

*В работе изучается абсорбция диоксида углерода в колоннах, оборудованных статическими промоторами перемешивания. На основе экспериментальных данных, при помощи компьютера TIM-S, симулируют промышленную колонну. Полученные результаты указывают на возможность удвоения существующей мощности.*

Prelucrarea gazelor rezultate la reformarea cu abur a hidrocarburilor impune eliminarea avansată a dioxidului de carbon, procedeele cele mai larg aplicate fiind absorbţia în soluţii apoase de monoetanolamină şi carbonaţi alcalini.

Teoria absorbţiei însoţită de reacţie chimică şi cea a desorbţiei chimice sînt bine cunoscute [1, 2, 3]. Studiul sistemelor chimice de absorbţie (folosirea de aditivi în soluţii de carbonaţi [4] sau a aminelor substituite în locul etanolaminelor clasice [5]) nu a fost însoţit de o dezvoltare corespunzătoare a ingineriei acestor procese.

Înlocuirea umpluturilor clasice cu promotori statici de amestecare în instalaţiile de absorbţie — desorbţie permite creşterea performanţelor acestor instalaţii.

Lucrarea prezintă rezultatele experimentale obţinute în studiul absorbţiei $CO_2$ în soluţii apoase de monoetanolamină în coloane echipate cu promotori statici de amestecare şi un model de calcul al coloanelor industriale.

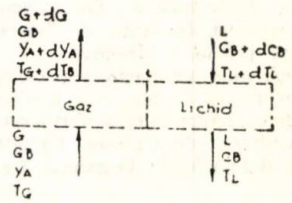



Fig. 1. Element diferenţial de coloană

Conf. dr. ing. RADU VLĂDEA, ing. TIBERIU ŞICLOVAN şi ing. TEODOR TODINCĂ, Institutul Politehnic—Timişoara. Facultatea de Chimie Industrială.

## Modelul matematic

Modelul matematic al absorberului se obţine pe baza ecuaţiilor diferenţiale de bilanţ de materiale şi termic pentru un element de înălţime dz (fig. 1) [6]:

$$\frac{dY_A}{dz} = -\frac{a_v S}{dG_B} \cdot \frac{1}{\frac{1}{k_G} + \frac{H_A}{k_L E}} \cdot p \cdot \frac{Y_A}{1+Y_A} \quad (1)$$

$$\frac{dG}{dz} = G_B \frac{dY_A}{dz} \quad (2)$$

$$\frac{dC_B}{dz} = \frac{\rho_L G_B}{M_L L} \cdot \frac{dY_A}{dz} \cdot b \quad (3)$$

$$\frac{dT_G}{dz} = \frac{1}{G_B(c_{pB} + Y_A c_{pA})} \cdot \left[\alpha_G (T_L - T_G) a_v S - G_B c_{pA} \cdot (T_G - T_O) \frac{dY_A}{dz}\right] \quad (4)$$

$$\frac{dT_L}{dz} = -\frac{1}{C_L G_L} \cdot \left[\Delta H_R G_B \frac{dY_A}{dz} + G_B \frac{dY_A}{dz} c_{pA}(T_G - T_O) - \alpha_G (T_L - T_G) a_v S\right] \quad (5)$$

Sistemul de ecuaţii rezultat se integrează, prin metoda Runge-Kutta de ordin 4, între limitele $z = 0$ şi $z = h$, cu următoarele condiţii iniţiale:

$$Y_A = Y_{A0};\ G = G_0;\ C_B = C_{B0};\ T_G = T_{G0};\ T_L = T_{L0}$$

Estimarea parametrilor fizici şi a coeficienţilor de transfer s-a făcut în funcţie de condiţiile termice

și/sau hidrodinamice locale [6]. În absența datelor experimentale, coeficientul de difuziune în lichid se estimează cu relația:

$$D_{20} = \frac{10^{-4}}{A \cdot B \cdot \sqrt{10\eta}\left(V_A^{1/3} + V_B^{1/3}\right)^2} \cdot [(1/M_A) + (1/M_A)]^{1/2} \quad (6)$$

$$D_t = D_{20} \cdot [1 + c(t-20)] \quad (7)$$

$$c = 0{,}2\sqrt{\eta}\,(\rho)^{1/3} \quad (8)$$

Coeficienții parțiali de transfer de masă se calculează cu relațiile:

$$k_L = 0{,}0051\,(\rho_L/\eta_L g)^{-1/3} \cdot (G_L/a_v\eta_L)^{2/3} \cdot$$
$$\cdot\,(\eta_L/\rho_L D_t)^{-1/2} \cdot (a_t d_h)^{-0{,}4} \quad (9)$$

$$k_G = C_1 a_t D_A / RT_L \cdot (G/a_t\eta_G)^{0{,}7} \cdot (\eta_G/\rho_G D_A)^{1/3} \cdot (a_t d_h)^{-2} \quad (10)$$

$$a_v = fmd \cdot a_t[1 - \exp(-1{,}45)(\sigma_C/\sigma)^{0{,}75} \cdot \mathrm{Re}^{0{,}1} \cdot \mathrm{Fr}^{-0{,}05} \cdot \mathrm{We}^{0{,}2} \quad (11)$$

Factorul de amplificare a absorbției se calculează cu relațiile (12—13) [7]:

$$E = 1 + (E_\infty - 1)\left[1 - \exp\left(-\frac{Ha - 1}{E_\infty - 1}\right)\right] \quad (12)$$

pentru $Ha > 2$

$$E = 1 + (E_\infty - 1)\left[1 - \exp\left(-\frac{1}{E_\infty - 1}\right)\right] \cdot \exp\left(1 - \frac{2}{Ha}\right) \quad (13)$$

pentru $Ha < 2$

Modulul lui Hatta se calculează cu relațiile:

$$Ha = \sqrt{k D_A}/k_L \quad \text{pentru reacții de ordinul I} \quad (14)$$

$$Ha = \sqrt{kC_B D_A}/k_L \quad \text{pentru reacții de pseudoordin I} \quad (15)$$

Ecuațiile (16) și (17) permit estimarea constantei de viteză a reacției chimice, respectiv a constantei lui Henry, ca funcții de termeratură:

$$\lg k = (11{,}01 - 2125/t) \quad (16)$$

$$\lg H_A = (5{,}3 - 1\,140/t + 0{,}035 \cdot i) \quad (17)$$

Prelucrarea datelor s-a făcut utilizînd un calculator TIM-S. Programul estimează coeficienții de transfer de masă pe baza datelor experimentale și oferă următoarele date de ieșire (sub formă grafică sau numerică):

— concentrația gazului absorbit;
— debitul de gaz;
— concentrația absorbantului liber;
— temperatura fazelor lichide și gazoase.

Toate datele de ieșire sînt calculate ca funcții de înălțimea coloanei. Defectele de curgere au fost luate în considerare global prin intermediul factorului de maldistribuție.

## Partea experimentală

Studiile au fost efectuate într-o instalație din oțel inoxidabil (fig. 2), coloana de absorbție avînd un diametru de 76 mm și o lungime de 3,1 m, echipată cu promotori statici de amestecare Sulzer

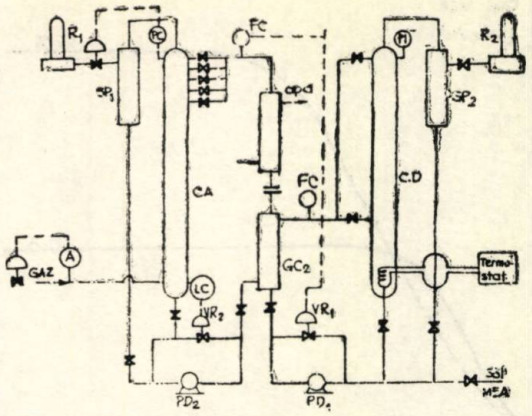



Fig. 2. Schema instalației experimentale:
*CA* — coloana de absorbție; *CD* — Coloana de desorbție; *SC* — schimbător de căldură; *PD* — pompa cu roți dințate; *SP* — separator de picături; *R* — rotametru.

Simboluri pentru automatizare:
*F* — debit; *P* — presiune; *L* — nivel; *I* — indicare; *C* — reglare; *VR* — ventil de reglare.

SMV. S-au prevăzut 5 puncte de alimentare cu lichid dispus din 0,4 în 0,4 m, începînd de la vîrful coloanei, ceea ce permite modificarea lungimii active a umpluturii.

Pentru controlul debitului de alimentare cu soluții de MEA a absorberului s-a utilizat un sistem electropneumatic, debitul de evacuare fiind reglat pe baza nivelului în coloană.

Debitul de gaz a fost măsurat la ieșirea din instalație cu ajutorul unui rotametru, presiunea fiind menținută la 0,9 MPa cu ajutorul unui sistem automat. Debitul de alimentare a fost calculat pe baza compozițiilor la intrarea și ieșirea din coloana de absorbție și a debitului de ieșire din coloană cu relația:

$$G_0 = G(1 - C_B)/(1 - C_{B_0}) \quad (18)$$

Concentrația gazelor a fost stabilită prin cromatografie de gaze utilizînd un aparat Varian 3700 GC în următoarele condiții:

— detector: catarometru;
— coloana: lungime 4 m, diametru interior 2 mm, faza staționară Porapak Q, 100—120 mesh;
— temperatură: coloană 130°C;
detector 180°C;
— proba: 0,2 ml.

## Rezultate și discuții

S-au efectuat probe la concentrații de $CO_2$ de 11 și 22% vol., încărcări cu lichid: 1,567—2,5 m³/m³h, respectiv gaz 31—228 m³/m³h și concentrații de MEA de 2,5 și 3,28 M.

Pe baza acestor rezultate s-au calculat coeficienții parțiali de transfer de masă prezentați în tabelul 2 și cu ajutorul programului de calcul s-a estimat variația parametrilor în coloane de mari dimensiuni, bazat pe faptul că pentru astfel de umpluturi factorul de ridicare la scară este 1:10 000.

Asigurarea necesarului de absorbant, ca urmare a creșterii cantității de dioxid de carbon (fig. 3), se poate face prin modificarea concentrației acestuia sau a încărcării cu lichid independent sau simultan.

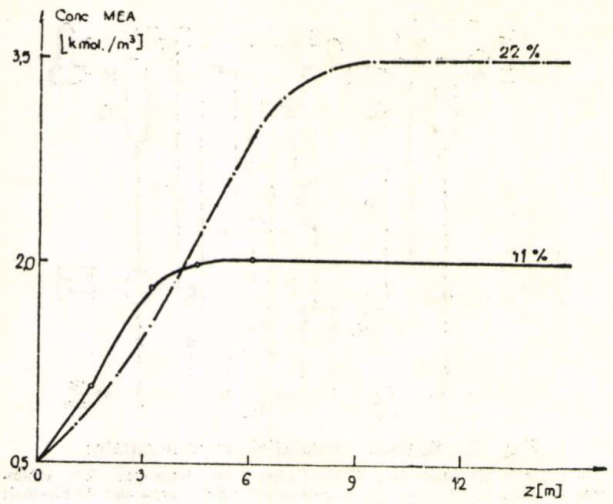



Fig. 3. Dependența concentrației de monoetanolamină de lungimea coloanei.

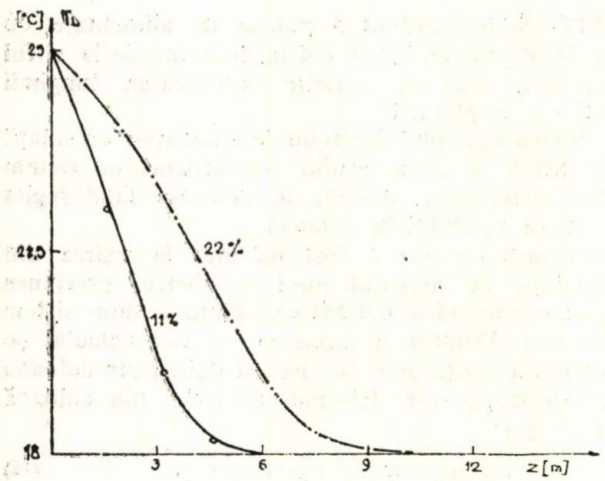



Fig. 4. Variația temperaturii lichidului în lungul coloanei.

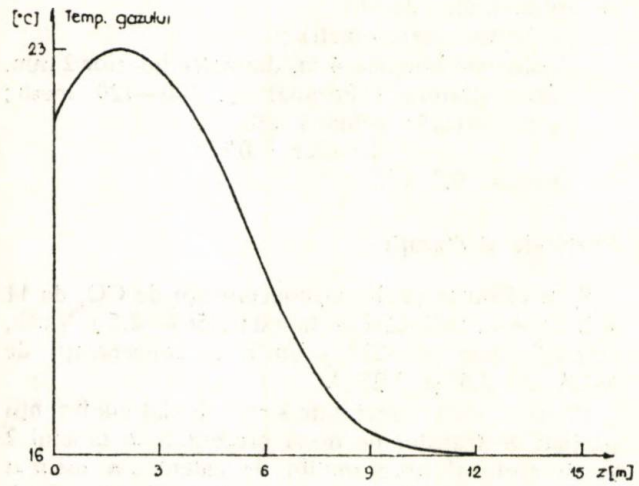



Fig. 5. Variația temperaturii gazului în lungul coloanei.

Utilizarea unor concentrații mari de MEA (4,5M) nu este recomandată deoarece apar creșteri mari ale consumului de absorbant ca urmare a degradării termice a acestuia.

Asigurarea unei umectări corespunzătoare a umpluturilor de tip Sulzer SMV, care au o suprafață specifică de circa, 2,5 ori mai mare decît a inelelor Pall 50 mm utilizate în coloanele industriale, impune o creștere a încărcării cu lichid, care este limitată, însă, de capacitatea desorberului și a aparturii auxiliare la 35% din încărcarea actuală. S-a stabilit că o creștere cu 30% a încărcării cu lichid — de la 1,55 la 2,02 $m^3/m^3h$ — și o creștere a concentrației de MEA de la 2 la 3,28 M (creștere acceptabilă tehnologic) asigură atît o umectare corespunzătoare a umpluturii, cît și necesarul de absorbant.

Temperatura lichidului crește de la vîrful spre baza coloanei (fig. 4), iar cea a gazului prezintă o variație cu maxim a cărui poziție depinde de condițiile hidrodinamice din coloană — (fig. 5).

Debitul de gaz (fig. 6) și concentrația $CO_2$ (fig. 7) au variații similare: scăderi importante în partea inferioară a coloanei, după care ambele tind asimptotic la o valoare limită.

Pentru a se evidenția influența defectelor de curgere s-au efectuat calcule pentru factorii de maldistribuție cuprinși între 3 și 9. Se constată (fig. 8) că odată cu creșterea factorului de maldistribuție se micșorează conținutul de $CO_2$ în efluentul unei coloane de lungime fixă.

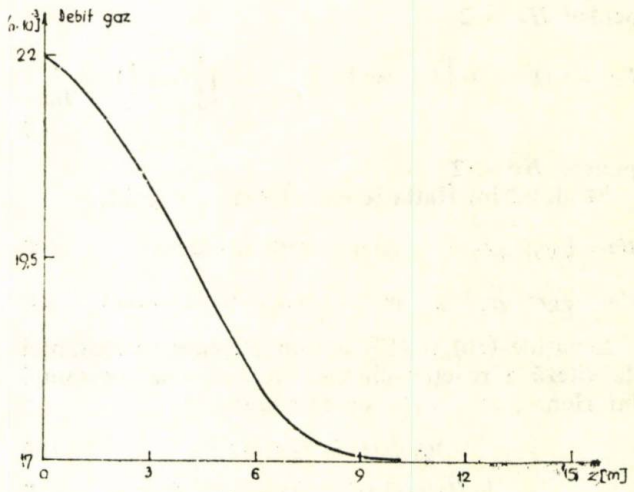



Fig. 6. Modificarea debitului de gaz în lungul coloanei

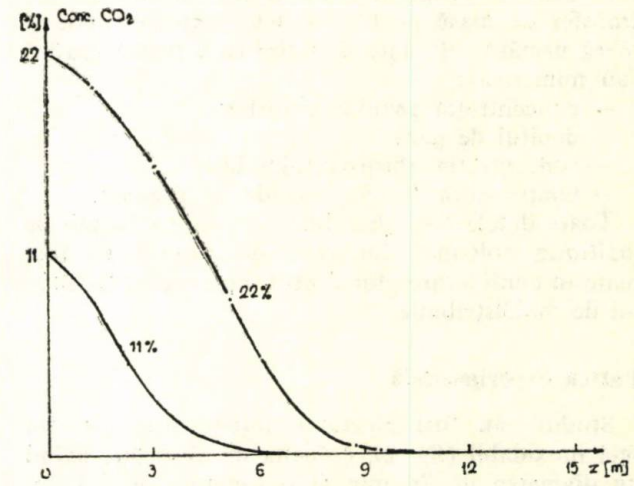



Fig. 7. Curba de variație a concentrației $CO_2$ în coloană.

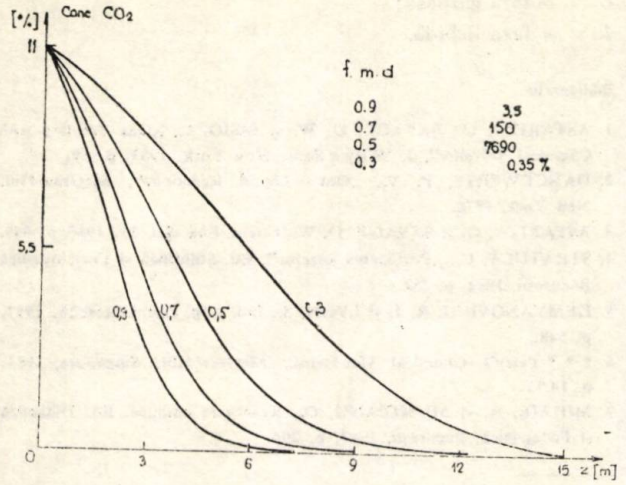



Fig. 8. Influenţa defectelor de curgere asupra absorbţiei $CO_2$.

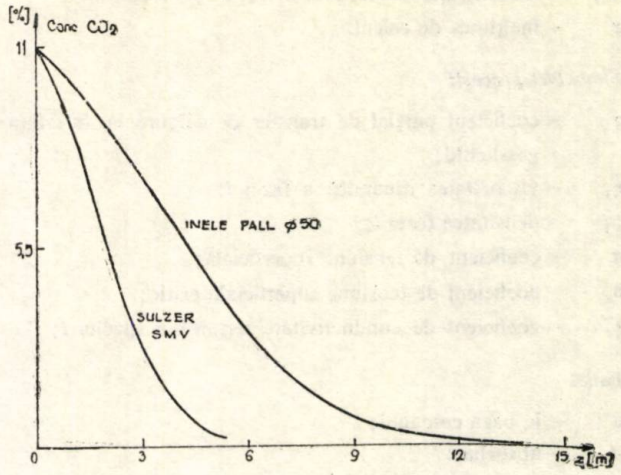



Fig. 9. Absorbţia în coloane cu umpluturi din inele Pall şi Sulzer SMV.

## Concluzii

Modelul matematic de simulare a coloanelor de absorbţie elaborat permite dimensionarea tehnologică a acestora pe baza unui număr minim de determinări experimentale.

Înlocuirea umpluturilor clasice cu umpluturi regulate tip Sulzer SMV determină intensificarea importantă a transferului de masă în coloanele de absorbţie a dioxidului de carbon în soluţii apoase de monoetanolamină.

În instalaţiile existente, această intensificare permite o eliminare mai înaintată a $CO_2$ şi/sau o creştere a capacităţii coloanei de absorbţie (fig. 9). În cazul proiectării unei instalaţii noi intensificarea transferului de masă duce la o diminuare a dimensiunilor de gabarit, ceea ce are implicaţii directe asupra volumului de investiţii.

În vederea asigurării unei umectări corespunzătoare a umpluturii se impune o mărire a încărcării cu lichid a coloanei de absorbţie. Creşterea capacităţii instalaţiilor existente impune şi creşterea concentraţiei soluţiei de monoetanolamină pentru a asigura necesarul de absorbant. Aceste creşteri trebuie, însă, corelate cu capacitatea desorberului şi a aparatelor auxiliare. Trebuie acordată, de asemenea, o mare atenţie proiectării sistemelor de distribuţie a lichidului şi respectării parametrilor de operare a instalaţiilor, întrucît apariţia unor defecte de curgere influenţează puternic performanţele instalaţiilor (fig. 8).

### Notaţii

$a_t$ — suprafaţa specifică a umpluturii;
$a_v$ — aria interfacială corectată;
$A$ — coeficient avînd valorile 1 pentru gaze, respectiv 1,2 pentru substanţe polare;
$b$ — coeficient stoichiometric;
$B$ — coeficient avînd valoarea 4,7 pentru soluţii apoase; — factor de corecţie pentru coeficientul de difuziune;
$C_1$ — coeficient avînd valoarea 2 pentru $dh < 1{,}57$, respectiv 5,23 pentru $d_h > 1{,}257$;
$C_i$ — concentraţia molară a componentului $i$;
$C_{pi}$ — căldura molară a componentului $i$;
$d_h$ — diametrul hidraulic al umpluturii;
$D_t$ — coeficient de difuzie în lichid la temperatura $t$;
$E$ — factor de amplificare a absorbţiei;
$E_\infty$ — factor de amplificare a absorbţiei pentru reacţie instantanee;
$md$ — factor de maldistribuţie;
Fr — criteriul Froude $\mathrm{Fr} = gz/w^2$;
$g$ — acceleraţia gravitaţională;
$G^i$ — debitul molar al componentului $i$;
$h$ — înălţimea coloanei;
$H_A$ — constanta lui Henry;
$Ha$ — modulul lui Hatta;
$\Delta H_R$ — entalpia de reacţie;
$k$ — constanta de viteză a reacţiei chimice;
$k_i$ — coeficient parţial de transfer de masă al componentei absorbabile în faza $i$;
Ki — criteriul Kirpicev $\mathrm{Ki} = \alpha_G d_e/\lambda_G$;
$l$ — lungimea caracteristică;
$L$ — debit molar de lichid;
$M_L$ — masa moleculară medie a fazei lichide;
$P$ — presiunea;
$Pr$ — criteriul Prandtl $\mathrm{Pr} = c_p\eta/\lambda$;
$R$ — constanta gazelor;
$\mathrm{Re}_i$ — criteriul Reynolds pentru faza $i$;
$\mathrm{Re}_G = 4\ \mathrm{W}f\rho_G/a_t\ \eta_G$
$\mathrm{Re}_L = 4\ \mathrm{LM}_L/a_t S\eta_L$
$S$ — aria secţiunii coloanei;
$T_i$ — temperatura fazei $i$;
$w$ — viteza fazei lichide;
$w_f$ — viteza fictivă a gazului;
We — criteriul Weber $\mathrm{We} = w^2\ 1\rho/\sigma$;

$Y_A$ — concentrația molară relativă a absorbantului;
$z$ — înălțimea de calcul.

*Simboluri grecești*

$\alpha_G$ — coeficient parțial de transfer de căldură la interfața gaz-lichid;
$\eta_i$ — viscozitatea dinamică a fazei $i$;
$\varrho_i$ — densitatea fazei $i$;
$\sigma$ — coeficient de tensiune superficială;
$\sigma_c$ — coeficient de tensiune superficială critic;
$\lambda_i$ — coeficient de conductivitate termică a speciei $i$;

*Indici*

0 — la baza coloanei;
$A$ — absorbat;
$B$ — absorbant;
$G$ — faza gazoasă;
$L$ — faza lichidă.

**Bibliografie**


1. ASTARITA, G., SAVAGE, D. W. și BISIO A., ,,Gas Treating with Chemical Solvents", J. Wiley & Sons, New York, 1983, p. 59.
2. DANCKWERTS, P. V., ,,Gas — Liquid Reactions", McGraw-Hill, New York, 1970.
3. ASTARITA, G. și SAVAGE, D. W., Chem. Eng. Sci. 35, 1980, p. 649.
4. STRĂTULĂ, C., ,,Purificarea gazelor", Ed. Științifică și Enciclopedică București, 1984, p. 252.
5. DEMYANOVICH, R. J. și LYNN, S., Ind. Eng. Chem. Res. 26, 1987, p. 548.
6. * * * Perry's Chemical Handbook, McGraw-Hill, Singapore, 1984, p. 14.31.
7. MIHAIL, R. și MUNTEANU, O., Reactoare chimice, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983, p. 256.



**Intrat în redacție: 2.II.1990**


# brevete

## PROCEDEU DE RECUPERARE A PALADIULUI DIN CATALIZATORI DE HIDROGENARE UZAȚI

**Brevet RO nr.** 96 884

Prezenta invenție se referă la un procedeu de recuperare a paladiului din catalizatori de hidrogenare uzați cu conținut mic de paladiu (sub 0,06% Pd) depus pe un suport de alumină solubilă în acizi minerali.

Recuperarea Pd se realizează prin extracție cu soluții ale sărurilor de amoniu în prezența oxigenului urmată de reducerea paladiului din soluție cu hidrat de hidrazină. Negrul de paladiu obținut este filtrat, spălat și apoi uscat obținînd-se negru de paladiu pur.

Procedeul poate fi realizat prin grefarea unei astfel de instalații la unitățile ce întrebuințează catalizatori de hidrogenare.

Procedeul, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

— se execută extracția selectivă a paladiului fără o prelucrare prealabilă a catalizatorului uzat;

— se realizează recuperarea paladiului din materiale uzate cu un conținut foarte mic de paladiu (sub 0,06%) pe suport de alumină, suportul nesuferind nici o transformare chimică;

— se utilizează reactivi uzuali fără condiții deosebite de puritate;

— agentul de extracție se recuperează aproape în totalitate fiind refolosit după reducerea Pd și separarea negrului de paladiu pur;

— tehnologia de recuperare este simplă, conținînd minimum de operații fără emanații de noxe sau reziduuri care să impună măsuri speciale de lucru;

— consumul energetic este mic, principalele operații avînd loc la temperaturi pînă la 100°C;

— paladiul pur obținut se poate folosi la fabricarea catalizatorilor.

Cerere de brevet nr.: 128374
Data înregistrării: 26.05.87
Data publicării: 28.04.89
Int: Cl[4]. C 22 B 11/04
C 01 G 55/00

Solicitant: Titular Combinatul de Îngrășăminte Chimice, Piatra Neamț

## PROCEDEU ELECTROCHIMIC DE OXIDARE A DEXTRANULUI

**Brevet RO nr.** 97 958

Invenția se referă la un procedeu de oxidare pe cale electrochimică a dextranului cu masă moleculară mică (2000—5000), într-o soluție apoasă de clorură de sodiu. Ca agent de oxidare se folosește iodul sau bromul generat electrochimic din iodură, respectiv bromură. Cele mai bune rezultate se obțin în cazul folosirii iodului.

Procedeul, conform invenției, prevede utilizarea iodurii sau bromurii în concentrație mică (0,01—0,1 M), la densități ale curentului anodic cuprinse între 50 și 500 A/m², corespunzătoare concentrațiilor de dextran cuprinse între 200 și 50 g/l. Caracterul reducător al dextranului oxidat ajunge pînă la 0,5—1,5% glucoză în cazul folosirii iodurii și 1—2% în cazul bromurii produsul obținut separîndu-se din amestecul de reacție prin precipitare cu etanol.

Avantajele invenției constau în următoarele:

— posibilitatea utilizării dextranului sub formă de soluție apoasă conținînd clorură de sodiu, așa cum rezultă în procesul de fabricație, eliminîndu-se etapa de separare a acestuia înainte de oxidare;

— obținerea unui produs cu un caracter reducător scăzut;

— folosirea halogenurilor reactante în concentrații mici;

— simplitatea realizării procesului de oxidare, precum și a procesului de izolare și purificare a produsului urmărit;

— randamente de curent foarte mari și consum mic de energie pe unitate de produs.

Cerere de brevet nr. 129598
Data înregistrării: 31.08.87
Data publicării: 29.08.89
Int: Cl.[4]: C 08 B 37/02

Solicitant: Institutul de Energetică Chimică și Biochimică, București
Titular: Întreprinderea de Medicamente, București

CORNELIA BEJAN
RODICA CĂTUNEANU
LIGIA STOICA

# Procedeu de obținere a acidului fosforic pur din acidul fosforic umed

C.Z.: 661, 634

*Se prezintă rezultatele cercetărilor întreprinse în vederea purificării acidului fosforic umed produs de Combinatul Chimic Turnu Măgurele și, respectiv, Valea Călugărească pînă la atingerea unei purități satisfăcătoare utilizabile în industria chimică, metalurgică sau alimentară. În acest scop, s-au utilizat metode simple sau combinate ca : adsorbția pe cărbune, purificarea chimică, extracția cu solvenți selectivi sau schimbul ionic.*

*The paper presents the results of researches done with a view to purifying wet phosphoric acid produced by the Turnu Măgurele and Valea Călugărească Chemical Plants, respectively, to the necessary purity required by chemical, metallurgical or food industries. Simple and combined methods have been used, i.e adsorbtion on carbon, chemical purification, extraction by selective solvents, and ionic exchange.*

*Описаны результаты исследования, предпринятого с целью очистки влажной фосфорной кислоты производимой на Химкомбинатах Турну Мэгуреле и Валя Кэлугэряскэ до достижения степени чистоты удовлетворительной с точки зрения использования в химической, металлургической и пищевой промышленности. С этой целью были использованы простые или комбинированные методы как: адсорбция активированным углем, химическая очистка, извлечение селективными растворителями или ионный обмен.*

Cerințele din ce în ce mai ridicate de acid fosforic, din ultimul deceniu, necesar industriilor de îngrășăminte, alimentară, electronică, farmaceutică, chimică și biochimică au impulsionat cercetările în vederea găsirii unor procedee ieftine de purificare a așa-zisului acid fosforic umed obținut prin atacul rocilor fosfatice cu acizi (de regulă $H_2SO_4$). În trecut aceste cerințe erau acoperite numai prin $H_3PO_4$ obținut pe cale termică, al cărui preț de cost a crescut vertiginos în ultimii ani, ca rezultat al adîncirii crizei energetice.

Astăzi se impune găsirea unor tehnologii ieftine de purificare a acidului fosforic umed care să conducă la un $H_3PO_4$ pur al cărui preț de cost să fie mult mai redus decît al celui termic.

Rocile fosfatice care constituie materia primă de obținere a acidului fosforic umed au o compoziție extrem de complexă, conținînd pe lîngă fluoro-, cloro-, hidroxil-, sau carbonato — apatite și urme din fosfații altor metale, cum sînt cei de Li și Al — ambligonit —, de Cu și Al — biriuza, de Fe- viviant, de Mg- vagnerit, de U, Th și pămînturi rare — monazit, precum și fosfați bazici de Al- vavelit și variscit, înglobate într-un steril format din feldspati, nefeline, cuarț și titano-magnetit.

Ca urmare, în urma reacțiilor care au loc la dezagregarea rocilor fosfatice cu un mic exces de $H_2SO_4$, pe lîngă reacția principală dată de apatită din care rezultă $H_3PO_4$, HF și $CaSO_4$ insolubil, au loc și reacții secundare ale urmelor de fosfați ai altor metale din care rezultă sulfați, mai mult sau mai puțin solubil de Fe, Al, Cu, Mg, Mn, Li, Na, K, actinide și lantanide, care impurifică soluția sulfurică de $H_3PO_4$. După separarea impurităților greu solubile prin filtrare sau centrifugare, soluția acidă rezultată are o compoziție destul de complexă, un miros neplăcut și o culoare brun-neagră datorate conținutului de substanțe organice.

În literatura de specialitate sînt descrise numeroase procedee de purificare a acestui așa-zis acid fosforic obținut pe cale umedă. Majoritatea acestor procedee [1—13, 15—17] se bazează pe extracția $H_3PO_4$ din soluția apoasă impură, cu ajutorul unor solvenți organici selectivi, urmată de striparea cu apă a

Dr. ing. CORNELIA BEJAN, dr. ing. RODICA CĂTUNEANU și dr. ing. LIGIA STOICA, Institutul Politehnic—București. Facultatea de Chimie Industrială.

extractului organic şi de concentrarea prin distilare în vid a soluţiei apoase de $H_3PO_4$ rezultată la stripare. Mai rar este recomandată striparea extractului organic cu soluţii alcaline de NaOH sau $Na_2CO_3$ [4] cînd se obţin fosfaţii alcalini.

Solvenţii organici utilizaţi ca agenţi de extracţie pentru $H_3PO_4$ sînt de cele mai multe ori alcoolii cu 3—9 atomi de carbon în moleculă, cum sînt butanolul [1—4, 15], alcoolul amilic sau izoamilic [3—5], izopropilic [4, 6, 15], hexilic sau octilic [4]. Mai pot fi folosiţi în acelaşi scop cetonele, ca pentanona [7], metil-izobutil-cetona [3], acetona [10] sau ciclohexanona în amestec cu eterul [8]. Au existat şi încercări de folosire în extracţia $H_3PO_4$ a unor esteri, dintre care tributilfosfatul deţine un rol principal [2, 9, 11], precum şi a unor alchilamine [2] sau nitrili alifatici cu 4—10 atomi de carbon în moleculă [13]. În unele cazuri, au fost folosite în purificarea $H_3PO_4$ obţinut pe cale umedă amestecuri de solvenţi [8] sau agenţi de extracţie organici diluaţi cu hidrocarburi [4], cum sînt toluenul, benzinele, ciclohexanul sau uleiul Diesel.

În cazul în care concentraţia unor impurităţi din acidul fosforic umed este prea mare, sînt recomandate metode de precipitare a acestora, care, de regulă, preced extracţia. Astfel, pentru îndepărtarea anionului $SO_4^{2-}$ se recomandă precipitarea sa cu $Ca^{2+}$ [6, 13] sau $Ba^{2+}$ [12]. Impurităţile cationice în concentraţie mare se pot îndepărta prin tratare cu $NH_3$ şi săruri de $NH_4^+$ adăugate în proporţia de 0,06—0,12 moli $NH_3$ la 1 mol $H_3PO_4$. Pentru îndepărtarea $SiO_2$ se recomandă adăugarea în soluţia $H_3PO_4$ umed a unui compus fluorurat ca, de exemplu, HF, $NH_3F$ sau NaF într-un raport atomic F/Si mai mare de 4, (de regulă 6—8), cînd $SiO_2$ trece în $SiF_4$ volatilă care se degajă, în cea mai mare parte, în procesul de concentrare în vid a soluţiei finale apoase de $H_3PO_4$, iar urmele se antrenează cu un curent de aer cald (90°C) sau cu vapori de apă [2].

Pentru îndepărtarea substanţelor organice care conferă culoare brun-neagră, viscozitate şi miros neplăcut acidului fosforic umed, se recomandă tratarea cu cărbune activ [3].

În cazul în care se urmăreşte obţinerea îngrăşămintelor din acidul fosforic umed, se poate utiliza un procedeu de purificare [14] bazat pe precipitarea fosfatului de uree, care el însuşi este un îngrăşământ sau poate fi utilizat în continuare la obţinerea azotatului de uree prin descompunere cu $HNO_3$.

**Partea experimentală**

După cum reiese din aceste succinte date de literatură, pentru a putea purifica satisfăcător, acidul fosforic umed, care are compoziţie chimică foarte complexă, se impune utilizarea unor tehnici succesive de purificare care să elimine în mai multe etape impurităţile conţinute, lăsînd în final un $H_3PO_4$ cît mai pur.

În urma cercetărilor efectuate s-a stabilit că prima etapă în purificarea acidului fosforic umed constă în adsorbţia pe cărbune activ a impurităţilor organice care deranjează atît analiza chimică a acidului, cît şi operaţiile de purificare prin precipitare şi extracţie.

Raportul optim dintre volumul de acid fosforic şi masa cărbunelui activ s-a stabilit prin încercări efectuate pe diferite sorturi de acid fosforic umed, (tabelul 1), fiind de 1 g cărbune activ la 1 litru soluţie acid fosforic umed. În cercetarea întreprinsă s-a lucrat cu sorturi de acid fosforic umed provenind de la Combinatul Chimic Turnu Măgurele şi Valea Călugărească, a căror compoziţie determinată după tratarea cu cărbune activ este în tabelul 2.

După cum reiese din acest tabel, ambele sorturi de $H_3PO_4$ umed conţin ca impurităţi majore ionul $SO_4^{2-}$, $F^-$ şi $Fe^{2+, 3+}$, primele două depăşind chiar 4,5% şi, respectiv, 1,5%. Pentru îndepărtarea acestor impurităţi majore este necesară precipitarea lor cu reactivi adecvaţi, şi anume:

Acidul fluorhidric, care se formează la atacul rocii fosfatice cu $H_2SO_4$, se poate îndepărta parţial prin trecerea sa în $SiF_4$ volatil, la tratarea $H_3PO_4$ umed cu $SiO_2$, la cald. Concomitent se formează

**Tabelul 1**

CARACTERISTICILE $H_3PO_4$ UMED PROVENIT DE LA COMBINATUL CHIMIC TURNU MĂGURELE ÎNAINTE ŞI DUPĂ TRATAREA CU CĂRBUNE ACTIV

| Grame cărbune activ la 1 l soluţie | Aspectul filtratului | Aciditate totală % |
|---|---|---|
| 0 | Soluţie brună, miros neplăcut | 40,43 |
| 0,2 | Soluţie brună, miros neplăcut | 40,27 |
| 0,6 | Soluţie brun-verzuie, miros slab | 40,12 |
| 1,0 | Soluţie verzuie, fără miros | 39,74 |
| 1,4 | Soluţie verde, fără miros | 38,02 |

**Tabelul 2**

COMPOZIŢIA $H_3PO_4$ UMED PROVENIT DE LA COMBINATUL CHIMIC TURNU MĂGURELE ŞI VALEA CĂLUGĂREASCĂ DUPĂ PURIFICAREA PRIN ADSORBŢIE PE CĂRBUNE

| Tipul acidului | Concentraţie $H_3PO_4$ % | Concentraţia impurităţilor recalculată pentru $H_3PO_4$ 85% | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $SO_4^{2-}$ | $F^-$ | $Cl^-$ | Fe | Pb | Cd | Cu | Ca | Mn | Mg | As |
| Turnu Măgurele | 33 | 2,27 | 1,56 | 0,05 | 0,882 | 0,011 | 0,0012 | 0,0015 | 0,015 | 0,0020 | 0,029 | 0,0014 |
| Valea Călugărească | 51,6 | 4,29 | 0,083 | 0,063 | 0,91 | 0,016 | 0,002 | 0,010 | 0,023 | 0,0020 | 0,033 | 0,0021 |
| Merck | 85 | 0,005 | – | 0,0002 | 0,0005 | 0,001 | 0,0005 | 0,0005 | 0,005 | 0,0005 | 0,004 | 0,0001 |

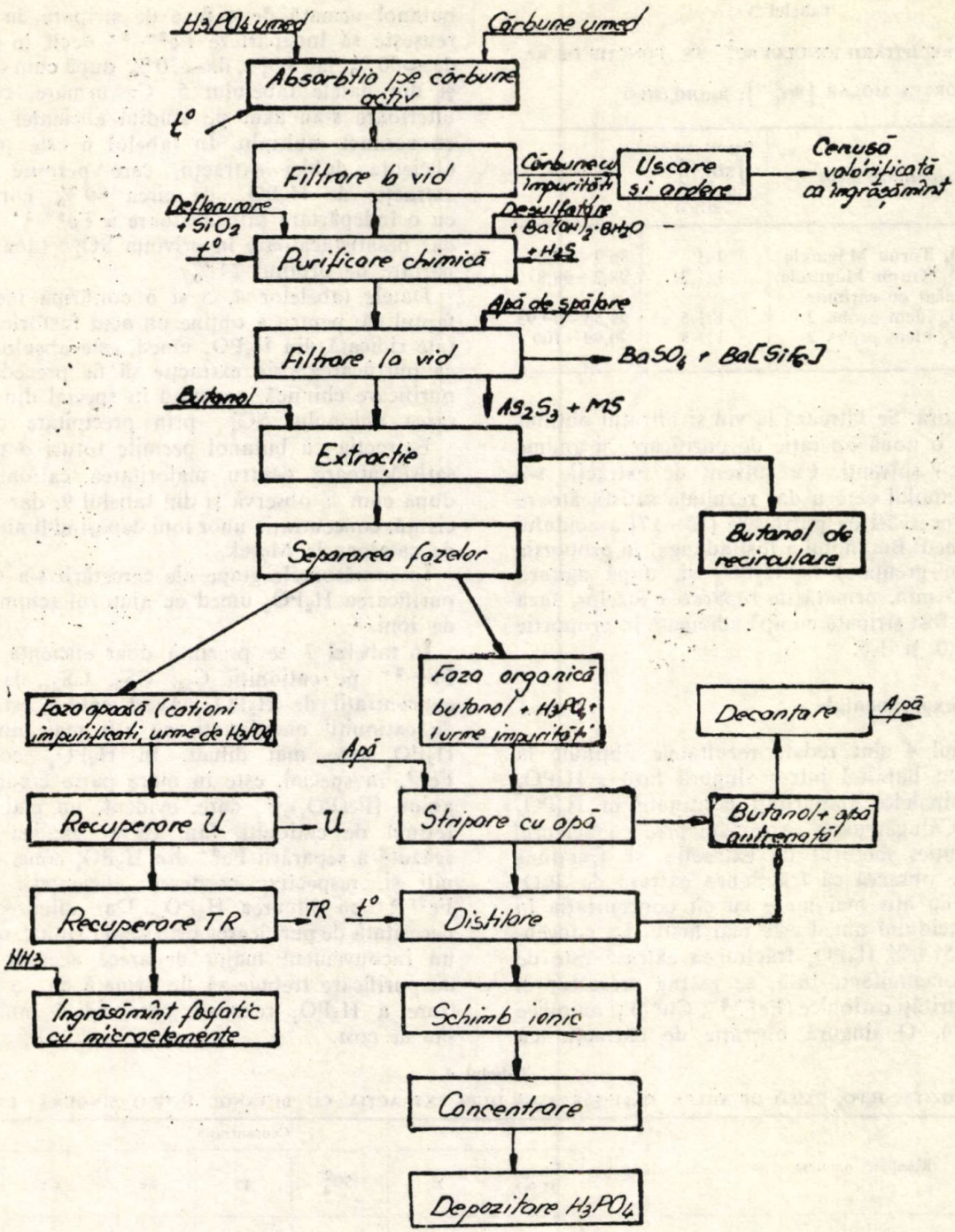



Fig. 1.

și $H_2[SiF_6]$ care poate fi îndepărtat odată cu $H_2SO_4$ în exces, prin tratare cu $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, prin formarea $Ba[SiF_6]$ și, respectiv, $BaSO_4$, precipitate greu solubile.

În tabelul 3 se indică eficiența precipitării ionului $SO_4^{2-}$ în funcție de raportul molar $[SO_4^{2-}]:[Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O]$, din care se observă că, cît este mai mare excesul de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, cu atît precipitarea $SO_4^{2-}$ este mai completă. Din cercetările efectuate s-a găsit că un exces de maximum 0,5 moli peste cantitatea stoichiometrcă necesară de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ este satisfăcătoare scopului urmărit, acest exces eliminîndu-se ulterior în celelalte etape ale purificării.

În scopul îndepărtării anionilor $AsO_3^{3-}$ și $AsO_4^{3-}$ ca și a unor cationi grei, filtratul obținut după separarea $BaSO_4$ și $Ba[SiF_6]$ s-a tratat cu $Na_2S \cdot 9H_2O$ adăugat sub agitare, în porțiuni mici, în proporție de 1 parte sulfură la 100 părți în greutate acid fosforic umed. Pentru a se grăbi coagularea urmelor de sulfuri și a se elimina excesul de $H_2S$, amestecul se încălzește și se menține la circa 80°C,

Tabelul 3

EFICIENȚA PRECIPITĂRII IONULUI $SO_4^{2-}$ ÎN FUNCȚIE DE RAPORTUL MOLAR $[SO_4^{2-}]$: $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$

| Nr. probă | Caracteristici probă | Raport molar $[SO_4^{2-}]$: $[Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O]$ | Eficiența precipitării |
|---|---|---|---|
| 1 | $H_3PO_4$ Turnu Măgurele | 1:1 | 86,3—87,2 |
| 2 | $H_3PO_4$ Turnu Măgurele purificat cu cărbune | 1:1,2 | 98,2—98,8 |
| 3 | $H_3PO_4$ idem proba 2 | 1:1,5 | 99,54—99,95 |
| 4 | $H_3PO_4$ idem proba 2 | 1:1,8 | 99,99—100 |

timp de o oră. Se filtrează la vid și filtratul obținut se trece la o nouă operație de purificare, și anume extracția cu solvenți. Ca solvent de extracție s-a folosit butanolul care a dat rezultate satisfăcătoare și în alte încercări de purificare [15—17] a acidului fosforic umed. Butanolul a fost adăugat în proporție de 1:1 (în greutate) la $H_3PO_4$ și, după agitare timp de 15 min. urmată de separarea fazelor, faza organică a fost stripată cu apă adăugată în proporție de 0,5; 1,0 și 1,5.

## Rezultate experimentale

În tabelul 4 sînt redate rezultatele obținute la extracția cu butanol într-o singură fază a $H_3PO_4$ și a principalelor impurități conținute în $H_3PO_4$ de Valea Călugărească, exprimate prin coeficientul de distribuție, factorul de extracție și fracțiune extrasă. Se observă că fracțiunea extrasă de $P_2O_5$ total este cu atît mai mare cu cît concentrația în $H_3PO_4$ a acidului umed este mai mare. La concentrația de 51,6 % $H_3PO_4$ fracțiunea extrasă este de 89,9 %. Concomitent, însă, se extrag crescător și unele impurități cationice ($Fe^{2+,3+}$, $Cu^{2+}$) și anionice ($SO_4^{2-}$, $F^-$). O singură operație de extracție cu butanol urmată de 4 faze de stripare cu apă, nu reușește să îndepărteze $Fe^{2+,3+}$ decît în proporție de ~50 %, iar $SO_4^{2-}$, de ~30 % după cum se observă și din datele tabelului 5. Ca urmare, cercetările ulterioare s-au axat pe studiul eficienței extracției cu contact multiplu. În tabelul 6 este prezentată eficiența dublei extracții, care permite o bună extracție de $H_3PO_4$, de circa 89 %. concomitent cu o îndepărtare satisfăcătoare a $Fe^{2+,3+}$ (~87 %) dar nesatisfăcătoare în privința $SO_4^{2-}$ (doar o îndepărtare de ordinul 24 %).

Datele tabelelor 4, 5 și 6 confirmă încă odată faptul că, pentru a obține un acid fosforic de puritate ridicată din $H_3PO_4$ umed, este absolut necesar ca purificarea prin extracție să fie precedată de o purificare chimică, constînd în special din îndepărtarea anionului $SO_4^{2-}$ prin precipitare cu $Ba^{2+}$.

Extracția cu butanol permite totuși o purificare satisfăcătoare pentru majoritatea cationilor grei, după cum se observă și din tabelul 9, dar nu suficientă, concentrația unor ioni depășind limita impusă de cataloagele Merck.

În următoarele etape ale cercetării s-a studiat și purificarea $H_3PO_4$ umed cu ajutorul schimbătorilor de ioni.

În tabelul 7 se prezintă doar eficiența separării $Fe^{2+,3+}$ pe cationiții $C_{22}$, $CS_3$, $CS_{34}$, la diferite concentrații de $H_3PO_4$. Acest cation este reținut de cationiții menționați, cu atît mai bine cu cît $H_3PO_4$ este mai diluat. În $H_3PO_4$ concentrat, $Fe^{3+}$, în special, este în mare parte complexat ca anion $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$ care, evident, nu mai poate fi reținut de cationiți, fapt ce ar explica eficiența scăzută a separării $Fe^{3+}$ din $H_3PO_4$ conc. pe cationiți și, respectiv, creșterea eficienței separării $Fe^{2+,3+}$ cu diluarea $H_3PO_4$. Dar diluarea $H_3PO_4$ necesitată de purificarea prin schimb ionic, reprezintă un inconvenient major deoarece această operație de purificare trebuie să fie urmată de o concentrare a $H_3PO_4$ rezultat, care ridică mult prețul său de cost.

Tabelul 4

COMPOZIȚIA $H_3PO_4$ UMED DE VALEA CĂLUGĂREASCĂ DUPĂ EXTRACȚIA CU BUTANOL ÎNTR-O SINGURĂ FAZĂ

| Rezultate obținute | Nr. probă | Concentrația | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $C_{inițial}$ $H_3PO_4$ | K | $SO_4^{2-}$ | $F^-$ | Fe | Ca | $P_2O_5$ total |
| Coeficient de distribuție | 1 | 26 | 0,257 | 0,21 | 0,07 | 0,014 | — | 0,257 |
| $H_3PO_4$; $K = \frac{Y}{X}$ | 2 | 32 | 0,395 | 0,29 | 0,08 | 0,016 | 0,006 | 0,397 |
| X = concentrație în rafinat | 3 | 45 | 0,431 | 1,29 | 0,12 | 0,257 | 0,009 | 0,432 |
| Y = concentrație în extract | 4 | 51,6 | 0,537 | 8,08 | — | 0,120 | — | 1,34 |
| Factor de extracție | 1 | 26 | 1,34 | 1,10 | 0,36 | 0,08 | — | 1,34 |
| $E = K \frac{V_e}{V_r}$ | 2 | 32 | 4,84 | 3,55 | 0,98 | 0,196 | 0,07 | 4,86 |
| | 3 | 45 | 5,80 | 7,36 | 1,6 | 3,46 | 0,12 | 5,81 |
| K = coeficient de distribuție | | | | | | | | |
| $V_e$ = volum extract | 4 | 51,6 | 7,63 | 8,08 | — | 1,70 | — | 7,63 |
| $V_r$ = volum rafinat | | | | | | | | |
| Fracția extrasă | 1 | 26 | 57,3 | 52,4 | 26,5 | 14,4 | — | 57,3 |
| $Y = \frac{E}{E+1} \cdot 100$ | 2 | 32 | 82,9 | 77,0 | 49,5 | 16,4 | 6,5 | 82,9 |
| | 3 | 45 | 85,3 | 79,0 | 61,5 | 77,4 | 10,8 | 85,4 |
| | 4 | 51,6 | 88,41 | 89,9 | — | 63,02 | — | 88,42 |

**Tabelul 5**

CARACTERISTICILE FAZELOR DE STRIPARE ŞI A RAFINATULUI OBŢINUT LA EXTRACŢIA CU BUTANOL A $H_3PO_4$ DE LA VALEA CĂLUGĂREASCĂ (51,6 % $H_3PO_4$; 4,29% $SO_4$; 0,0355 % Fe)

| Conţinut total g, η% | | Faze de stripare a extractului | | | | | Reziduu | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | I | II | III | IV | Total | Rafinat apos | Butanol stripare | Total |
| $H_3PO_4$ | g | 23,49 | 15,61 | 4,87 | 0 | 43,97 | 6,85 | 0,76 | 7,61 |
| | η% | 45,52 | 30,25 | 9,44 | 0 | 85,21 | 13,27 | 1,47 | 14,75 |
| $SO_4^{2-}$ | g | 1,798 | 1,125 | 0,408 | 0,074 | 3,40 | 1,17 | 0 | 1,17 |
| | η% | 41,91 | 26,22 | 9,51 | 1,72 | 79,37 | 27,36 | 0 | 27,36 |
| $Fe^{2+,3+}$ | g | 0,133 | 0,024 | 0 | 0 | 0,157 | 0,17 | 0,003 | 0,176 |
| | η% | 41,05 | 7,38 | 0 | 0 | 48,43 | 52,30 | 0,086 | 52,38 |

**Tabelul 6**

CARACTERISTICILE FAZELOR OBŢINUTE LA REEXTRACŢIA CU BUTANOL A $H_3PO_4$ PURIFICAT PRINTR-O PRIMĂ EXTRACŢIE CU COMPOZIŢIE 28,7% $H_3PO_4$, 1,98 % $SO_4$, 0,34 % Fe

| Conţinut g, η% | | Faze de stripare a extractului | | | | | Reziduu | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | I | II | III | IV | Total | Rafinat | Butanol | Total |
| $H_3PO_4$ | g | 13,6 | 6,83 | 1,4 | 1,32 | 23,15 | 5,13 | 0 | 5,13 |
| | η% | 47,39 | 23,8 | 4,88 | 4,60 | 80,66 | 17,87 | 0 | 17,87 |
| $SO_4^{2-}$ | g | 0,699 | 0,477 | 0,208 | 0,176 | 1,49 | 0,495 | 0 | 0,495 |
| | η% | 33,9 | 22,6 | 10,55 | 9,0 | 76,9 | 23,9 | 0 | 23,9 |
| $Fe^{2+,3+}$ | g | 0,018 | 0,0003 | 0 | 0 | 0,0183 | 0,298 | 0,023 | 0,321 |
| | η% | 5,29 | 0,097 | 0 | 0 | 5,39 | 87,64 | 6,77 | 94,41 |

În tabelul 8 se prezintă conţinutul în impurităţi al soluţiei de $H_3PO_4$ umed de la Turnu Măgurele, purificat prin adsorbţie pe C, precipitare chimică şi cu schimbători de ioni. Se observă că aplicarea succesivă a acestor trei tehnici de purificare, duce la un acid fosforic destul de pur, din care s-au îndepărtat satisfăcător majoritatea cationilor (Cd, Ca, Cu, Na, K, Mn, Mg), dar imperfect în cazul Fe, Pb şi As, care depăşesc limita impusă de catalogul Merck.

**Tabelul 7**

EFICIENŢA SEPARĂRII $Fe^{2+,3+}$ DIN $H_3PO_4$ PE CATIONIŢI ROMÂNEŞTI

| Nr. probă | Cationit folosit | Conţinut $H_3PO_4$, g/100 ml | | Conţinut Fe, g/100 ml | | Eficienţă η% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | iniţial | final | iniţial | final | |
| 1 | $C_{22}$ | 40 | 39,98 | 0,467 | 0,466 | 0 |
| 2 | $C_{22}$ şi $CS_3$ | 39,98 | 39,97 | 0,466 | 0,384 | 18 |
| 3 | $CS_{34}$ | 20 | 19,20 | 0,251 | 0,134 | 46,7 |
| 4 | $CS_3$ | 20 | 19,72 | 0,251 | 0,121 | 51,8 |
| 5 | $CS_{34}$ | 15 | 14,91 | 0,187 | 0,065 | 66,4 |
| 6 | $C_{22}$ şi $CS_3$ | 15 | 14,63 | 0,187 | 0,043 | 72,0 |

**Tabelul 8**

CONŢINUTUL DE IMPURITĂŢI ALE SOLULUI DE $H_3PO_4$ UMED DE LA TURNU MĂGURELE PURIFICAT PRIN ADSORBŢIE PE CĂRBUNE, PRECIPITARE CHIMICĂ ŞI SCHIMB IONIC, ÎN COMPARAŢIE CU ACIDUL MERCK

| Element impurificator | Concentraţia, g/100 g soluţie | | |
|---|---|---|---|
| | $H_3PO_4$ iniţial recalculat pentru 85% | $H_3PO_4$ purificat recalculat pentru 85% | $H_3PO_4$ de C = 85% de puritate Merck |
| Fe | 0,882 | 0,00187 | 0,0005 |
| Pb | 0,011 | 0,00170 | 0,001 |
| Cd | 0,0012 | 0,0001 | 0,0005 |
| Cu | 0,0015 | 0,0001 | 0,0005 |
| Ca | 0,015 | 0,00017 | 0,005 |
| Na | 0,0915 | 0,00183 | 0,05 |
| K | 0,008 | 0,0008 | 0,005 |
| Mn | 0,0026 | 0,0008 | 0,0005 |
| Mg | 0,029 | 0,00038 | 0,0001 |
| As | 0,014 | 0,00038 | 0,0001 |

Tabelul 9

CONȚINUTUL DE IMPURITĂȚI AL $H_3PO_4$ UMED DE LA VALEA CĂLUGĂREASCĂ PURIFICAT PRIN PROCEDEU COMBINAT

| Element impurificator | Concentrația, g/100 g soluție | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $H_3PO_4$ inițial recalculat pentru C = 85% | $H_3PO_4$ după extracție pentru C = 85% | $H_3PO_4$ după purificare recalculată pentru C = 85% | $H_3PO_4$ de puritate Merck, C = 85% |
| Cu | 0,0099 | 0,001 | 0,0002 | 0,0005 |
| Zn | 0,0709 | 0,001 | 0,0003 | 0,001 |
| Fe | 0,0907 | 0,0516 | 0,0013 | 0,0005 |
| Pb | 0,0165 | 0,0005 | 0,0003 | 0,001 |
| Mn | 0,002 | 0,0002 | 0,00005 | 0,0005 |
| Ni | 0,009 | 0,0007 | 0,0003 | 0,0005 |
| Na | 1,0312 | 0,1209 | 0,055 | 0,05 |
| K | 0,0198 | 0,0009 | 0,001 | 0,005 |
| Mg | 0,033 | 0,029 | 0,003 | 0,004 |
| As | 0,0021 | 0,0007 | 0,0004 | 0,0001 |
| Cl | 0,0633 | 0,047 | 0,002 | 0,0002 |
| F | 0,0825 | 0,017 | 0,001 | 0,002 |

## Concluzii

Așa-zisul acid fosforic umed produs de Combinatul Chimic Turnu Măgurele sau Valea Călugărească, prin compoziția sa foarte complexă, nu poate fi purificat satisfăcător printr-o unică tehnică de purificare. Este absolut necesară aplicarea unei purificări combinate în care se succed mai multe tehnici cunoscute de purificare. După cum este prezentat în schema din figura 1 propusă în cazul acestei cercetări, acidul fosforic umed se supune următoarelor tehnici de purificare: adsorbție pe cărbune activ a impurităților organice, purificare chimică de HF prin adaos de $SiO_2$, precipitarea ionilor $SO_4^{2-}$ și $[SiF_6]^{2-}$ cu $Ba^{2+}$ urmată de îndepărtarea $As^{3+,5+}$ și a unor cationi grei prin precipitare ca sulfuri, extracție cu butanol urmată de striparea cu apă și separarea ultimelor impurități prin schimb ionic.

Acidul astfel purificat se concentrează la 85% $H_3PO_4$ și se depozitează.

Aplicarea acestui procedeu combinat de purificare în cazul $H_3PO_4$ umed de la Valea Călugărească cu gradul de impurificare cel mai ridicat a dus la obținerea unui acid a cărui puritate este satisfăcătoare în privința majorității cationilor: Cu, Zn, Pb, Mn, Ni, Mg; în cazul F este totuși puțin peste limita impusă de catalogul Merck pentru cationii Fe, As, Na și K (tabelul 9).

Acest acid poate fi utilizat în multe industrii: metalurgică, îngrășămintelor și chimică la obținerea fosfaților și polifosfaților. În același timp el poate fi folosit ca materie primă pentru obținerea unor sorturi de $H_3PO_4$ de puritate ridicată (p.a., uz electronic etc.), prin repetarea unora din tehnicile de purificare ale procedeului combinat.

**Bibliografie**


1. POWELL A., „Brevet britanic", 805517, 1976.
2. JTARU TOSHIMITSU, SAKUMI FUJII, MASAO UCHIDA, YOSHIO FUJII, „brevet S.U.A.", 4083937, 1978.
3. TIEDTKE, H., BUHLING, G. și GRUPE, P., „Brevet R.F.G., 2753820, 1977.
4. GIULINI, G. H., „Brevet R.F.G.", 2065381, 1970.
5. SHIN NANYO, YAMAGUCHI, KEN., „Brevet R.F.G.", 2401959, 1974.
6. MULLER, H. J., și BERENDT, TH., „Brevet R.F.G." 2365883, 1973.
7. BANIEL, H., „Brevet Anglia", 1240285, 1977.
8. OETKER, R A., „Brevet R.F.G." 2053885, 1970.
9. BELTZ, A., „Brevet Anglia", 953378, 1971.
10. ROY, T. W., „Brevet S.U.A.", 1968544, 1979.
11. VERTIZ, O. R., „Brevet R. P. Polonă", 1112033, 1977.
12. KOERNER, Jr., „Brevet R.F.G." 248295, 1980.
13. FELLER, W. A., și KIRKWOOD, Mo., „Brevet S.U.A." 4190634, 1980.
14. GULLOGH. J. F., și Ala, F., „Brevet S.U.A." 3967948, 1976.
15. MAN, M., „Teză doctorat", „Obținerea acidului fosforic de extracție" București, 1978.
16. MOLDOVAN, I. și MAN, M., Rev. Chim. (București), 19, nr. 3, 1968, p. 133.



**Intrat în redacție: 10.VI.1989**

ALEXANDRU GHEORGHE
MATEESCU
DOINA MATEESCU

# Influența acidului fosforic și a acidului percloric asupra electroformării electrozilor bateriilor plumb-acid sulfuric

C.Z.: 661.634:621.355

*Au fost observate modificări în microstructură în timpul electroformării plăcilor pozitive și negative, care furnizează informații cu privire la condițiile optime pentru obținerea plăcilor bateriilor acide cu plumb. Microstructura produsă s-a constatat că este dependentă de condițiile în care are loc electroformarea și de natura adaosurilor în electrolit. Prin observații SEM (microscopie electronică scanning) s-a văzut că în masa activă pozitivă particulele sînt distribuite eterogen și constau din regiuni amorfe și regiuni cristaline.*

*The microstructure modifications have been studied during the electroformation of positive and negative plates which give information regarding the optimal conditions for the obtaining of plates for lead batteries. The microstructure proved to depend on the conditions under which the electroformation takes place and on the nature of the electrolyte additions. The SEM studies showed that in the positive active mass, the particles are heterogeneously scattered and that they consist of amorphous and crystalline areas.*

*Наблюдались изменения микроструктуры во время электроформирования положительных и отрицательных пластин, которые дают информацию в связи с оптимальными условиями получения пластин для свинцовых кислотных батарей. Установлено, что образующаяся микроструктура зависит от условий, при которых происходит электроформирование и от природы добавок к электролиту. Наблюдения при помощи СЭМ (сканнинговой электронной микроскопии) показали, что в позитивной активной массе частицы распределены гетерогенно и состоят из аморфных и кристаллических областей.*

Plăcile pentru bateriile de acumulatoare de tipul $Pb/H_2SO_4/PbO_2$ au, de obicei, ca suport un grătar din aliaj de plumb cu stibiu, pe care este distribuit un material sub formă de pastă, constînd dintr-un amestec de oxid de plumb, la care se adaugă suficient acid sulfuric în stare diluată și alți ingredienți pentru a produce o pastă ușor de prelucrat.

Reacția oxizilor de plumb cu $H_2SO_4$ produce un amestec de $PbSO_4$ și $xPbSO_4 \cdot jPbO$ (sulfați bazici) care întăresc pasta.

Încărcarea (electroformarea) în soluții diluate de acid sulfuric produce oxidarea în $PbO_2$ la placa pozitivă și reducerea la o masă spongioasă de cristale de plumb la placa negativă.

Chimismul acestui proces a fost cercetat foarte amănunțit [1—10], dar modificările fizice care însoțesc aceste reacții au fost, dacă nu ignorate, numai puțin studiate [11—15] pentru a stabili cristalogeneza în procesul respectiv.

În încercarea de a îmbunătăți performanțele bateriilor plumb-acid sulfuric se înscrie și utilizarea de adaosuri în electrolitul de formare a electrozilor sau chiar în electrolitul de funcționare.

Adaosurile utilizate sînt numeroase, dar cele mai frecvent utilizate sînt: acidul fosforic [16—23], acidul percloric și unii din compușii săi [24—25], sulfatul de cobalt și sodiu [26—28].

Această lucrare prezintă rezultatele investigării cu ajutorul microscopului electronic a modificărilor în microstructură la electroformare a plăcilor pozitive și negative datorate prezenței în electrolit a adaosurilor de acid fosforic, care furnizează indicații cu privire la condițiile optime privind obținerea plăcilor bateriilor acide cu plumb în electrolit mixt $H_2SO_4$—$H_3PO_4$.

Sînt prezentate comparativ și rezultatele obținute la electroformarea plăcilor în electroliți conținînd ioni perclorat.

## Partea experimentală

Electrozii de ambele polarități au fost formați din plăci pastate de 15 Ah, fabricate după tehnologii clasice.

La electroformarea plăcilor s-au utilizat soluții de $H_2SO_4$ (1,75 M). Adaosurile de $H_3PO_4$ (concen-

Dr. ing. ALEXANDRU GHEORGHE MATEESCU, Intreprinderea „Acumulatorul"—București.
Ing. DOINA MATEESCU, Institutul de Fizică și Tehnologia Materialelor—București.

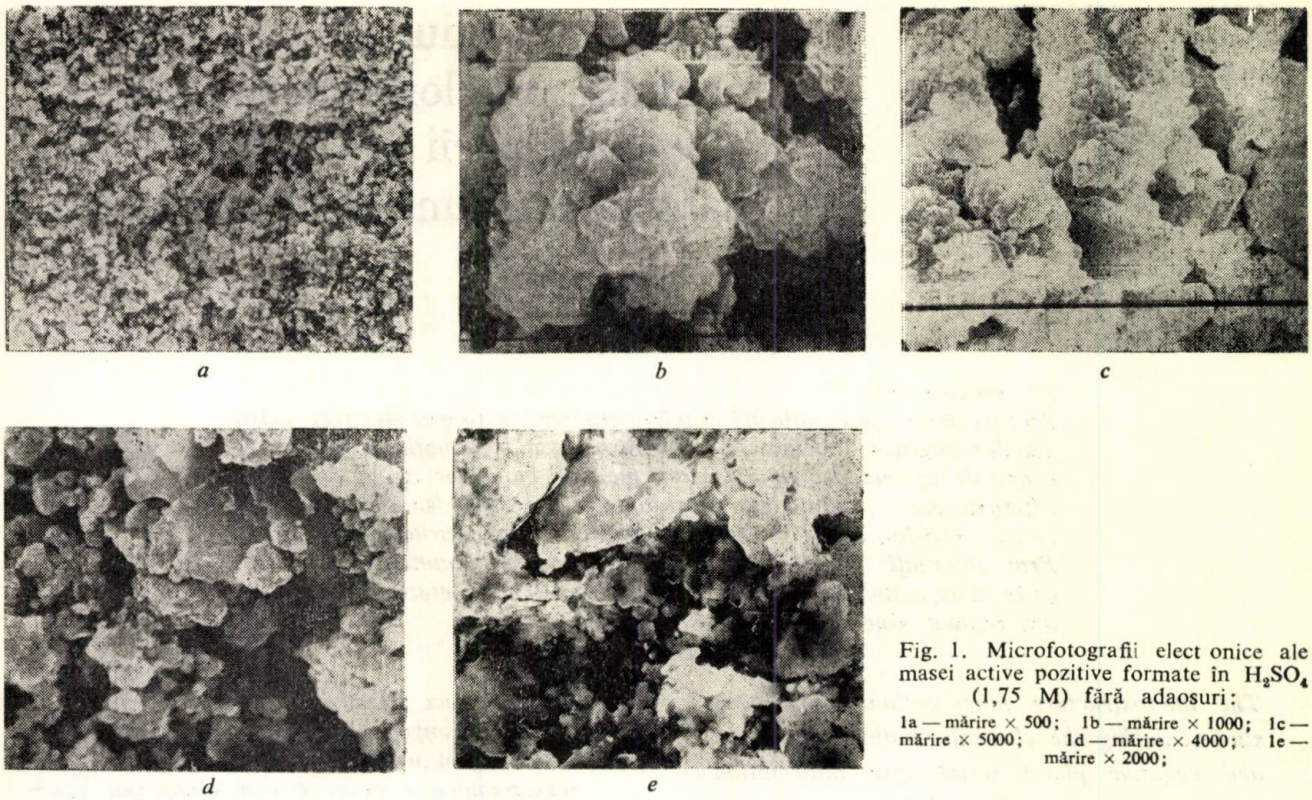


Fig. 1. Microfotografii elect onice ale masei active pozitive formate în $H_2SO_4$ (1,75 M) fără adaosuri:
1a — mărire × 500; 1b — mărire × 1000; 1c — mărire × 5000; 1d — mărire × 4000; 1e — mărire × 2000;

trat 83%) au fost cuprinse între 2 şi 60 mM/l. Cînd adaosurile au fost de acid percloric sau perclorat de potasiu s-a utilizat tehnica de lucru descrisă în lucrarea [25].

Electroformarea a fost efectuată în două moduri: conform tehnicilor clasice [9, 29, 30] şi utilizînd procedeul formării prin impulsuri.

Cercetarea structurii maselor active formate a fost efectuată cu ajutorul microscopului electronic Temscan 200 Cx.

Microprobele pentru microscopia electronică au fost acoperite cu un strat de aluminiu de circa 500 A grosime, prin evaporare în vid, în scopul obţinerii unei conductivităţi electrice superficiale mai bune.

## Rezultate şi discuţii

### *Structura cristalografică a maselor active formate*

Într-o lucrare anterioară [31] s-au făcut unele observaţii privind microstructura maselor active formate în electrolit acid sulfuric liber de alte adaosuri.

Iniţial microstructura materialului activ al plăcii pozitive arată ca în figura 1 şi poate fi descrisă ca un agregat din mase nodulare mici, într-un aranjament regulat.

Nodulele respective, constituite în majoritate din bioxid de plumb, au o lungime de 3 pînă la 10 μm şi o grosime de la 2 la 5 μm.

Cristalele izolate de sulfat de plumb au dimensiuni cuprinse între 1 şi 3 μm. Aşa cum se vede însă şi în figura 1a, cristalele de sulfat de plumb se prezintă sub forma unor aglomerări cu structură coralică.

Se observă că există două sau mai multe speci de cristale prezente în masa activă pozitivă formată (fig. 1b, 1c, 1d, 1e).

Unele cristale sînt poliedrice cu dimensiuni aproape egale, dar atît de mici (2 sau 3 μm) încît impresia generală este a unor sfere aproximative. Printre aceste cristale sînt interpuse şi cristale de dimensiuni mai mari (uneori dreptunghiulare — cu dimensiunile date mai înainte).

S-a remarcat şi existenţa unor „plăci" subţiri apărute la suprafaţa masei active (fig. 1d, 1e) ale căror dimensiuni sînt cuprinse între 10 şi 150 μm.

Cristale similare ca dimensiune, formă şi frecvenţă de apariţie au fost totodată constatate în porţiuni neformate ale aceloraşi plăci, indicînd astfel că aceste cristale au fost convertite direct din sulfat în cristale de $PbO_2$ fără o modificare a formei exterioare.

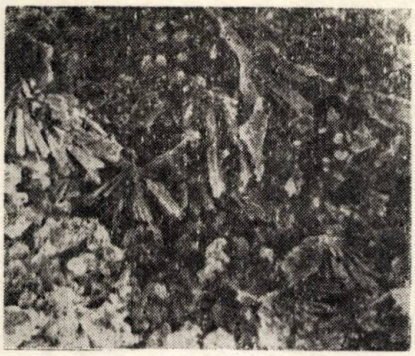
Microfotografiile pun în evidenţă existenţa celor două forme alotropice ale bioxidului de plumb: α — $PbO_2$ şi β—$PbO_2$.

Amîndouă structurile sînt compuse din ioni de plumb tetravalent în centrul unui octaedru deformat, formînd legături cu ionii de oxigen. În α—$PbO_2$ octaedrele vecine formează un lanţ în zig-zag faţă de β—$PbO_2$, unde au formă lineară [32].

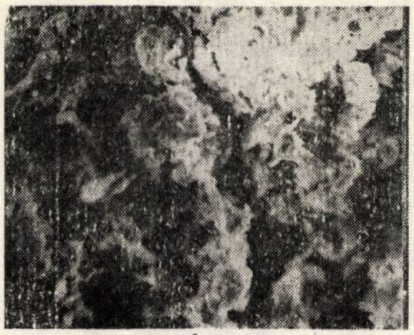
Placa negativă a bateriilor plumb acid sulfuric a fost studiată mai puţin decît cea pozitivă. Ecuaţiile care descriu funcţionarea electrochimică a plăcii negative sînt:

$$Pb + SO_4^{2-} \underset{\text{încărcare}}{\overset{\text{descărcare}}{\rightleftharpoons}} PbSO_4 + 2e \qquad (1)$$

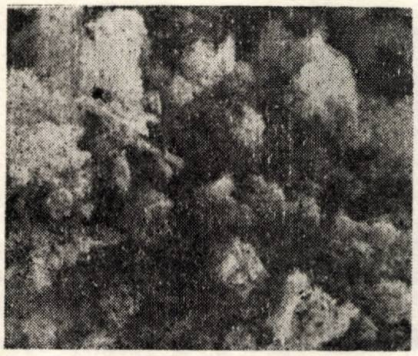
Ciclurile de încărcare-descărcare ale plăcii negative presupun o considerabilă redistribuire a materi-



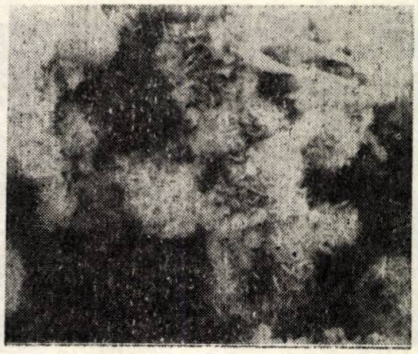
*a*



*b*



*c*



*d*

Fig. 2. Microfotografii electronice ale masei active negative formate în $H_2SO_4$ (1,75 M) fără adaosuri:
2a — mărire × 1000; 2b — mărire × 1500; 2c — mărire × 3000; 2d — mărire × 6000.

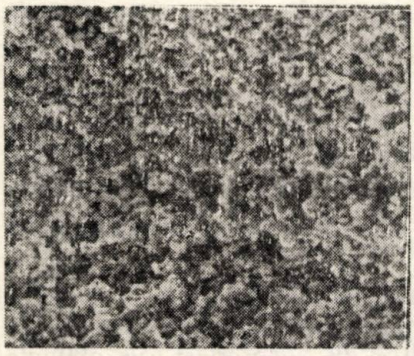
alului activ în timpul proceselor de electroformare, nucleaţie şi formare a fazei solide.

Masa activă a plăcilor negative formate este constituită în majoritate din plumb metalic şi este caracterizată prin prezenţa unor largi spaţii libere (structură spongioasă), în aparenţă cu o coeziune slabă între particule. De asemenea, se remarcă existenţa unor particule netransformate electrochimic de sulfat de plumb (fig. 2).

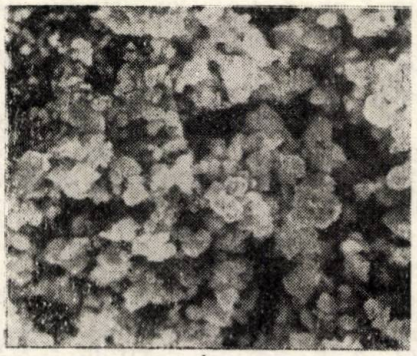
Microfotografiile electronice (fig. 2*a* şi 2*b*) pun în evidenţă o reţea de cristale de plumb interconectate, acoperite cu nişte mici cristale filiforme (fig. 2*c* şi 2*d*) ca nişte „mustăţi".

Lungimea şi grosimea acestor cristale corespunde domeniului de dimensiuni de la 2 la 25μm şi, respectiv, 2—6 μm.

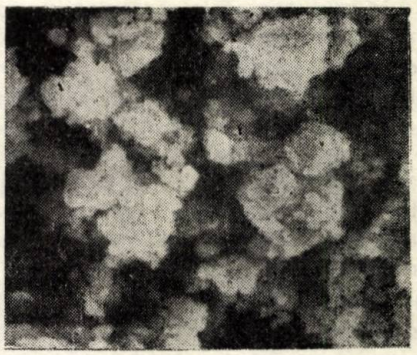
Cristale izolate de sulfat de plumb rămase netransformate în masa activă negativă au dimensiuni de la 1 la 3 μm.



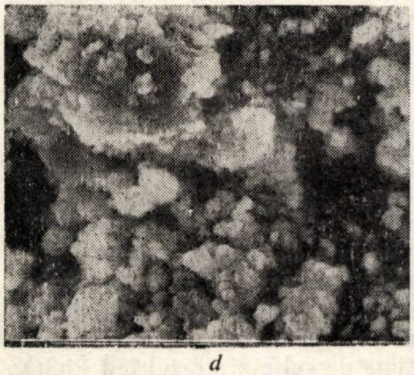
*a*



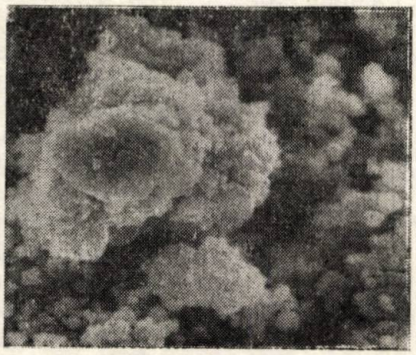
*b*



*c*



*d*



*e*

Fig. 3. Microfotografii electronice ale masei active formate în $H_2SO_4$ (1,75 M) cu adaos de $H_3PO_4$ (50/m M/1):
3a — mărire × 500; 3b — mărire × 1500; la această probă s-a utilizat metoda formării de impulsuri; 3c — mărire × 3000; 3d — mărire × × 3000; 3e — mărire × 5000 — se observă cristale rugoase şi poroase (formare cu impulsuri).

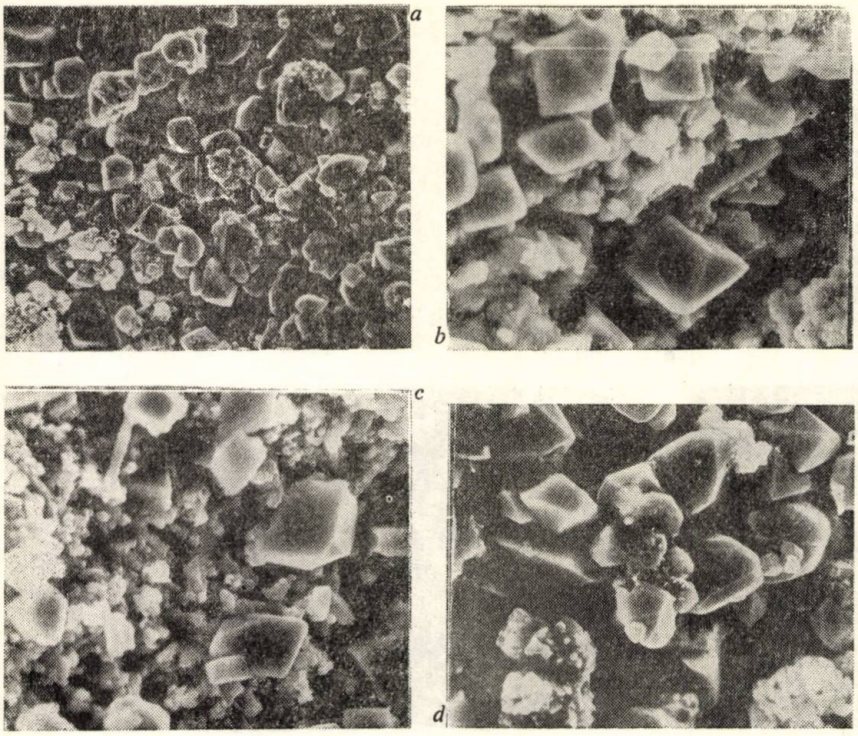


Fig. 4. Microfotografii electronice ale masei active formate în $H_2SO_4$ (1,75 M) cu adaos de $HClO_4$ (30 mM/l): 4a — mărire × 1000; [4b — mărire × 1500; 4c — mărire × 1500; 4d — mărire × 3000;

*Efectul adaosului de acid fosforic asupra morfologiei masei active pozitive*

Plăcile formate în electrolit cu adaos de $H_3PO_4$ (circa 50 mM/l) au masa activă alcătuită din particule sferice concrescute (fig. 3*a* şi 3*b*), unele dintre acestea prezentînd o creştere în spirală, formînd acea structură de „tip floare" care se vede în figurile 3*c*, *d*, *e*.

În comparaţie cu formarea în electrolit, acid sulfuric liber de adaosuri, se pare că suprafaţa activă este micşorată în cazul utilizării $H_3PO_4$ [9].

Microfotografiile masei active pozitive, care prezintă structura tip floare amintită, pun totuşi în evidenţă porozitatea mare a stratului exterior al masei active, determinată de creşterea în spirală a cristalelor de β—$PbO_2$ pe cristalele de α—$PbO_2$.

Această constatare confirmă rezultatele obţinute anterior şi prezentate în lucrarea [24] privind efectele spectaculoase în creşterea porozităţii masei active pozitive la adăugarea în electrolit a unor cantităţi mici de acid fosforic.

O posibilă interpretare a acestui efect al $H_3PO_4$ se bazează pe constatarea că, începînd cu a doua etapă a procesului de electroformare (după 10 ore), cantitatea de $PbSO_4$ scade brusc (în comparaţie cu alura de scădere remarcată în cazul utilizării electrolitului $H_2SO_4$ liber de adaosuri [9], dar că revine la valori finale mai ridicate, mai ales la adaosuri mai mari de $H_3PO_4$ [24].

Se presupune că scăderea cantităţii de $PbSO_4$ se datorează reacţiei acestuia cu $H_3PO_4$:

$$PbSO_4 + H_2PO_4^- + 2H_2O - 2e \rightarrow [Pb(OH)_2PO_4]^- + SO_4^{2-} + 3H^+; \quad (2)$$

reacţie concurentă cu:

$$PbSO_4 + 2H_2O - 2e \rightarrow \beta - PbO_2 + HSO_4^- + 3H^+; \quad (3)$$

Vor rezulta cantităţi mai mici de β—$PbO_2$ deoarece acesta se va forma din cantităţi mai mici de $PbSO_4$:

$$\alpha - PbO_2 \rightleftharpoons PbSO_4 \rightleftharpoons \beta - PbO_2; \quad (4)$$

În procesul ciclurilor de încărcare-descărcare a unui electrod de bioxid de plumb în soluţie de $H_2SO_4$ cu adaos de $H_3PO_4$ se formează fosfaţi coloidali insolubili de tipul $\{H_2[PbPO_4)_2]\}_n$. Formarea acestor combinaţii prezentată în lucrările [17, 33, 34], poate fi exprimată prin următoarele ecuaţii:

$$Pb + 2H_2PO_4^- \xrightarrow{H_2SO_4} Pb(PO_4)_2^{2-} + HSO_4^- + 3H^+ + 2e \quad (5$$

$$_n[Pb(PO_4)_2]^{2-} + 2nH+ \rightarrow \{H_2[Pb(PO_4)_2]\}_n; \quad (6)$$

Reacţiile [5] şi [6] se desfăşoară în mare parte ireversibil, fapt care duce la acumularea unor combinaţii insolubile pe suprafaţa electrolitului, ceea ce poate explica micşorarea suprafeţei active.

*Influenţa ionilor perclorat asupra structurii masei active pozitive*

Există o diferenţă considerabilă între microfotografiile masei active pozitive electroformate în electrolit $H_2SO_4$ liber de adaosuri şi cele obţinute cînd în electrolit au fost adăugate mici cantităţi [25] de acid percloric sau perclorat de potasiu (figura 4 respectiv 5a).

Adiţia de ioni perclorat influenţează în mod deosebit procesul de nucleaţie, în special în cazul masei active pozitive.

Structura celulară tridimensională este formată dintr-un strat gros de „nodule" (fig. 4*b*, 4*c* şi 4*d*) care se extind în regiuni cu densitate mai mare.

S-a stabilit că suprafaţa cristalelor $xPbO \cdot yPbSO_4$ este mai întîi oxidată, după care procesul de oxidare avansează în volumul interior al cristalelor. Paralel cu acest proces de oxidare al sulfaţilor bazici se desfăşoară şi o reacţie de sulfatare rezultînd $PbSO_4$.

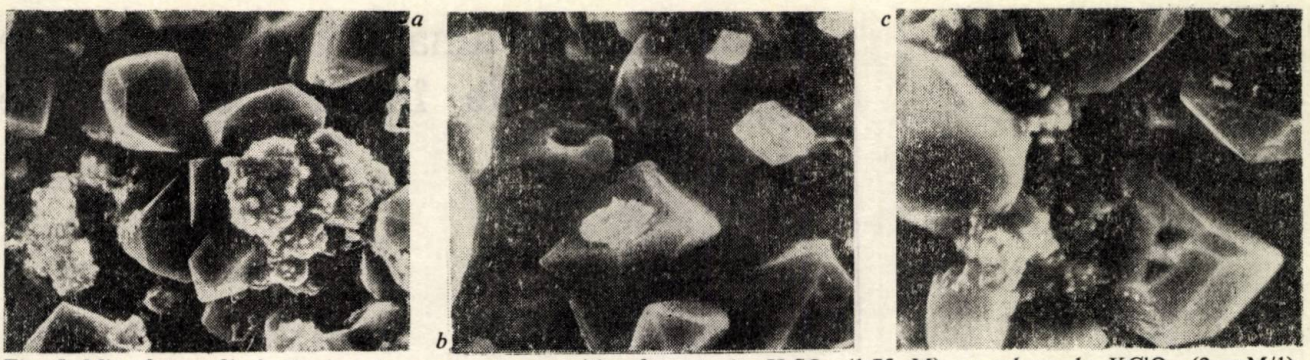


Fig. 5. Microfotografii electronice ale masei active pozitive formate în $H_2SO_4$ (1,75 M) cu adaos de $KClO_4$ (2 mM/l): 5a — mărire × 3000; 5b — mărire × 3000; 5c — mărire × 4000

Are loc în acest fel un proces de localizare al vîrfurilor de cristale poliedrice de sulfat provenite din placa neformată. Corespondenţa dintre dizolvarea lentă a acestor „pikuri" cristaline ($PbSO_4$) şi „sferele" observate în figurile 4*a*, *c*, *d* este evidentă.

Mecanismul de apariţie a acestei reţele substructurale este bazat pe transformarea cristalelor de $PbSO_4$ într-o secvenţă cristalografică tipică preferenţială (fig. 4b şi 4d), cu vîrfurile poliedrice evoluînd mai încet decît suprafeţele plane, astfel încît feţele cristalelor reacţionează la început, rămînînd în urmă o structură de reţea de muchii.

Trebuie menţionat faptul că structura macroporoasă a masei active, produsă în prezenţa ionilor $ClO_4^-$, contribuie probabil la o legătură mai strînsă între masa activă şi metalul de bază, deoarece volumul mare al golurilor reduce tensiunile care apar în procesul de creştere a peliculelor de bioxid de plumb.

Efectul unor adaosuri mici de $KClO_4$ (circa 2 mM/l) asupra microstructurii masei active formate este prezentat în figura 5. Descrierea pe larg a influenţei adaosurilor de $KClO_4$ asupra electrochimiei electrodului $PbO_2/PbSO_4$ a fost făcută în lucrările [25, 31].

Prezenţa $KClO_4$ are ca efect creşterea dimensiunilor cristalelor şi a porozităţii masei active (porozitatea medie după formare 55%). Aglomerarea cristalelor este mai redusă decît în cazul prezenţei altor adaosuri. Aşa cum s-a arătat [25, 31], în prezenţa ionilor perclorat creşte numărul centrelor de nucleaţie. Este favorizată formarea $\alpha$—$PbO_2$ (figurile 5*b* şi 5*c*).

## Concluzii

1. La începutul procesului de electroformare a masei active pozitive, aşa cum rezultă din microfotografiile electronice, microstructura este constituită din compuşi avînd un grad considerabil de ordonare moleculară. Prin continuarea procesului „nodulele" se unesc şi pot forma regiuni extinse cu orientare uniformă.

2. Funcţie de natura electrolitului utilizat, se obţin structuri cristalografice specifice: aglomerări cu structură coralică în cazul acidului sulfuric liber de adaosuri sau acea structură „tip floare" caracteristică adaosurilor de $H_3PO_4$.

3. În prezenţa ionilor perclorat, formarea dioxizilor de plumb este evidenţiată ca făcînd parte dintr-o structură „tip reţea de muchii".

4. Structura macroporoasă produsă în prezenţa aditivilor contribuie probabil la o legătură mai strînsă dintre masa activă şi metalul de bază, deoarece volumul mare al golurilor reduce tensiunile care apar în procesele de nucleaţie.

**Bibliografie**


1. PAVLOV, D., PAPAZOV, G. şi ILIVE, V. J. Electrochem. Soc., **119**, nr. 1, 1972, p. 8.
2. PAVLOV, D. şi PAPAZOV, G., J. Electrochem. Soc., **127**, nr. 10, 1980, p. 2 104.
3. PAVLOV, D. şi PAPAZOV, G., Extended Abstracts of 29th Meeting ISE, Budapest, Hungary, 1978, p. 830.
4. MATEESCU, A. şi STERNBERG, S., Rev. chim. (Bucureşti) **33**, 1982, p. 243.
5. MATEESCU, A şi VIŞAN, T. Rev. chim. **31**, 1989, p. 659.
6. STERNBERG, S., MATEESCU, A., BRINZOI, V. şi APĂTEANU, L, Electrochimica Acta, **32**, nr. 2, 1987, p. 349.
7. MATEESCU, A., MATEESCU, D., Rev. Roum. Chim., nr. 6, 1988, p. 593.
8. STERNBERG, S., MATEESCU, A., BRÎNZOI, V. şi APĂTEANU, L, 37th Meeting, International Society of Electrochemistry; Vilnius, U.R.S.S., August, 1986, Extended Abstract, vol. IV, p. 249.
9. MATEESCU, A., Teză de doctorat, Institutul Politehnic Bucureşti, 1986.
10. BURKETT, W. şi ORSIS, J., Brevet S.U.A. 3925505, 1975.
11. SIMON, A. C., „Batteries 2", Ed. D. H. Collins, 1964, p. 63.
12. SIMON, A. C., „Power Sources 2", Ed. D. H. Collins, 1968, p. 33.
13. PERKINS, J. şi COYLE, M. T., J. Electrochem. Soc., **124**, nr. 4, 1977, p. 524.
14. MAHATO, B. K., J. Electrochem. Soc., **124**, nr. 11, 1977, p. 1 663.
15. SIMON, A. C. şi JONES, E. L., J. Electrochem. Soc., **109**, nr. 9, 1962, p. 760.
16. STERNBERG, S., MATEESCU, A., BRÎNZOI, V. şi APĂTEANU, L., Rev. Roum. Chim., **33**, nr. 2, 1988, p. 111—123.
17. VOSS, E., Second International Symposium on Batteries, Bournemouth, 1960.
18. BULLOCK, R. K. şi McCLELLAND, D. N., J. Electrochem. Soc., **124**, 1977, p. 1 478.
19. Bullock, R.K., J. Electrochem. Soc, **126**, 1979 p. 360
20. BULLOCK, R. K., J. Electrochem. Soc., **126**, 1979, p. 1 848
21. PASOIAN, M. A. şi AGUF, I. A., „Sovremennaia Teoria Svintsorogo acumuliatora", Ed. Energhia, Leningrad, 1975.
22. EBERTS, K., „Power Sources 2", Ed. D. H. Collins, Pergamon Press, New York, 1968.
23. HAMPSON, N. şi LAZARIDES, C., J. of Power Sources, **7**, 1981/1982, p. 181.
24. MATEESCU, A., DOBOŞ, C. şi COMĂNESCU, E., Rev. Chim. (Bucureşti) **32**, nr. 2, Bucureşti 1981, p. 185,
25. MATEESCU, A., TOMA, I., ŞERBĂNESCU, L. şi MATEESCU, D., Rev. Chim. Bucureşti, nr. 8, 1989.
26. GALGALI, R. K., YASUDERA, RAO. P. V. şi UDUPA, H. V. K., J. Electrochem. Soc. **126**, nr. 5, 1979, p. 725.
27. * * * Institutul Naţional de Informare şi Documentare, nr. inf. 120.
28. PAVLOV, D., PAPAZOV, G. şi ILIEV, V., J. Electrochem, Soc., **119**, nr. 1, 1972, p. 8.
29. VINAL, G. W., „Storage Batteries", John Wiley and Sonis, Inc., New York, 1940.
30. SIMON, A. C., şi JONES ,E. L., J. Electrochem. Soc., **109**, nr. 9, 1962, p. 760.
31. MATEESCU, A şi MATEESCU, D., Rev. Roum. Chim. (sub tipar).
32. HARRIS, K., HILL, R. J. şi RAND, D. A. J., J. of Powers Sources, **8**, 1982, p. 175.
33. BODE, H., VOSS, E., Electrochemica Acta, **1**, 1962, p. 11.
34. MATEESCU, A .şi MARINESCU-CRUCEANU, L., Rev. Chim. (Bucureşti) 7, 1981, p. 688.


**Intrat în redacţie: 11.I.1990**

ALEXANDRU WOINAROSCHY

# Simularea dinamică a proceselor de absorbţie însoţită de reacţie chimică .II.

C.Z.: 66,07: 541.124

*Această parte a lucrării prezintă simularea numerică a regimurilor nestaţionare la pornirea şi la apariţia unor perturbaţii ale parametrilor de operare a procesului absorbţiei dioxidului de carbon în soluţii de carbonat de potasiu în coloane cu talere sită. Rezultatele au evidenţiat faptul că, în raport cu absorbţia fizică, prezenţa reacţiei chimice duce la scurtarea duratelor regimurilor tranzitorii. Modelele şi algoritmii de rezolvare propuşi sînt utilizabili la proiectarea şi exploatarea corectă a respectivului proces industrial.*

*This section of the paper presents the numerical simulation of the un-steady state regimes at the occurence of disturbances in the operation of the process: carbon dioxide adsorption in the potassium carbonate solutions in the perforated plate column. The results showed that, as compared to the physical absorption, the chemical reaction leads to the shortening of the transition regimes. The proposed models and algorithms may be used for the accurate conception and operation of the respective industrial process.*

*В этой части работы описано численное симулирование нестационарных режимов при пуске и при появлении нарушений параметров ведения процесса абсорбции диоксида углерода растворами карбоната калия в коллонах с сетчатыми тарелками. Результаты выявили факт, что по отношению к физической абсорбции, протекание химической реакции приводит к сокращению времени переходных режимов. Предложенные модели и алгоритмы разрешения могут быть использованы при проектировании и правильной эксплуатации соответствующего промышленного процесса.*

## Elaborarea modelului pentru regimul dinamic

Rezultatele rezolvării modelului pentru regimul staţionar [1] duc la propunerea ca dinamica procesului de absorbţie a bioxidului de carbon în soluţii de carbonat de potasiu să fie abordată exclusiv pentru faza de gaz, ceea ce simplifică apreciabil soluţionarea modelului pentru regimul nestaţionar.

În consecinţă, în ecuaţia corespunzătoare bilanţului de materiale al fazei de gaz, expusă în prima parte a lucrării, se introduce termenul de acumulare specific regimului nestaţionar obţinîndu-se:

$$\frac{\mathrm{d}\,(N_{GI_j}Y_j)}{\mathrm{d}t} = G\,(Y_{j+1} - Y_j) - N_{Aj} \qquad (1)$$

Reţinerea molară de inert în faza de gaz de pe talerul $j$ se exprimă conform acceptării ipotezei gazului ideal:

$$N_{GI_j} = \frac{P_{Ij}V_t\varepsilon_G}{RT_G} \qquad (2)$$

iar după exprimarea presiunii parţiale în funcţie de presiunea totală şi de raportul molar:

$$N_{GI_j} = \frac{V_t\,\varepsilon_G\,P}{RT_G}\left(1 - \frac{Y_j}{1+Y_j}\right) \qquad (3)$$

rezultă:

$$\frac{\mathrm{d}(N_{GI_j}Y_j)}{\mathrm{d}t} = \frac{V_t\,\varepsilon_G\,P}{RT_G}\,\frac{1}{(1+Y_j)^2}\,\frac{\mathrm{d}Y_j}{\mathrm{d}t} \qquad (4)$$

Relaţia anterioară este bazată pe izotermicitatea fazei gazoase şi pe considerarea drept constantă a fracţiei volumului de gaz de pe taler.

Substituind relaţia (4), precum şi expresia fluxului molar de component transferat interfazic [1] în relaţia (1), rezultă ecuaţia ce descrie comportarea în regim dinamic a fazei de gaz:

$$\frac{\mathrm{d}Y_j}{\mathrm{d}t} = \frac{RT_G(1+Y_j)^2}{V_t\varepsilon_G P}\left[G\,(Y_{j+1} - Y_j) - \frac{k_L a_v V_t P E}{H_A}\,\frac{Y_j}{(1+Y_j)^2}\right] \qquad (5)$$

în care factorul de amplificare $E$, constanta lui Henry $H_A$ şi produsul $k_L a_v$ se calculează în baza relaţiilor corespunzătoare din prima parte a lucrării.

Dr. ing. ALEXANDRU WOINAROSKY, Institutul Politehnic—Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.

Simularea evoluției în timp a concentrației componentului $A$ în faza de gaz implică rezolvarea sistemului celor $n$ ecuații diferențiale ordinare (5), pentru care se impun condițiile inițiale, respectiv, la $t = 0$, $Y_j = Y_{0j}$.

Drept algoritm se poate utiliza una din metodele uzuale de integrare numerică a sistemelor de ecuații diferențiale ordinare; în cadrul acestei lucrări s-a folosit metoda Runge-Kutta de ordinul IV, cu pas variabil de integrare, valoarea inițială a pasului fiind de 0,1 s.

*Aplicație numerică*

S-au efectuat următoarele exemplificări numerice:

— simularea perioadei de pornire a procesului pînă la atingerea regimului staționar, condițiile inițiale corespunzînd egalității concentrației componentului $A$ în faza de gaz a fiecărui taler cu concentrația acestuia în alimentare;

— simularea unor regimuri tranzitorii corespunzătoare diferitelor fluctuații sub formă de semnal eaptă a parametrilor procesului (debitul de lichid de gaz, presiune, temperatură).

Valorile constantelor implicate în respectivele simulări sînt cele folosite și în prima parte a lucrării [1].

În figura 1 se prezintă variația rapoartelor molare $Y_j$ corespunzătoare talerelor 1, 25, 40, 45 și 50 în cursul perioadei de pornire a procesului pînă la atingerea regimului staționar. Se observă că atingerea condițiilor staționare în faza gazoasă se face progresiv de la bază către vîrful coloanei; reacția chimică amplifică răspunsul dinamic al procesului, durata intrării în regim staționar fiind foarte scurtă; la absorbția exclusiv fizică, izotermă a bioxidului de carbon în apă timpii necesari atingerii staționarității sînt de un ordin de mărime mai mari, iar la absorbția de asemenea, fizică, dar neizotermă, a amoniacului în apă, de două ordine de mărime mai mari [2].

În tabelul 1 sînt reprezentate variațiile absolute și relative ale concentrațiilor în faza de gaz a bioxidului de carbon în urma unor semnale treaptă aplicate parametrilor procesului.

Astfel, ca urmare a creșterii debitului de lichid cu 10% concentrațiile bioxidului de carbon în faza de gaz scad datorită creșterii rației de absorbant și amplificării transferului de masă (creșterea coefi-

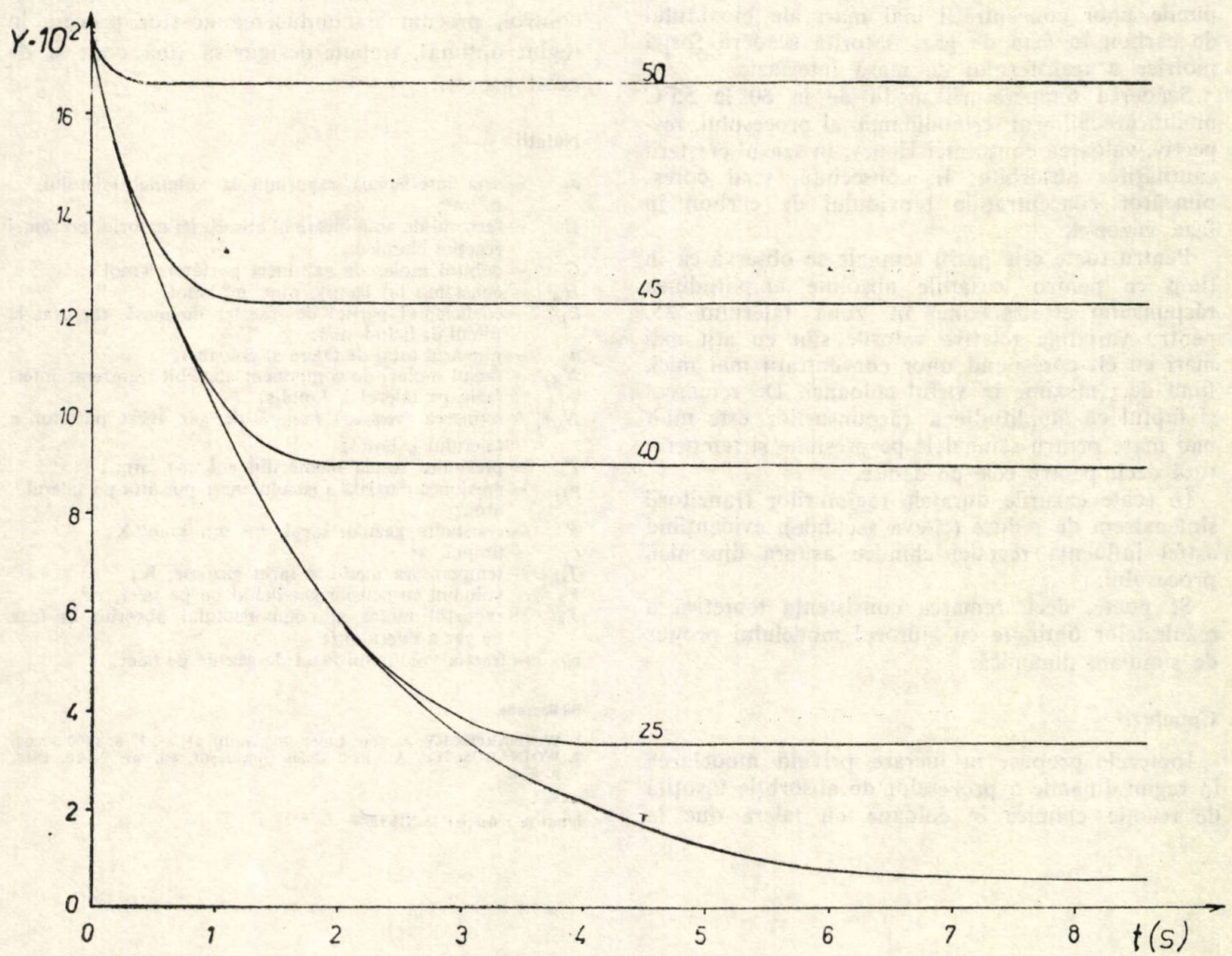



Fig. 1. Variația în cursul perioadei de pornire a concentrației bioxidului de carbon din faza gazoasă a talerelor 1, 25 40, 45 și 50.

Tabelul 1

| Taler $j$ | Valoare staționară inițială $Y_j^s 10^2$ | Creștere debit lichid cu 10% | | Creștere debit gaz cu 10% | | Scăderea presiunii de la 17 la 15 atm. | | Scăderea temperaturii de la 60 la 55°C | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\Delta Y_j 10^2$ | $\Delta Y_j/Y_j^s$, % | $\Delta Y_j 10^2$ | $\Delta Y_j/Y_j^s$, % | $\Delta Y_j 10^2$ | $\Delta Y_j/Y_j^s$, % | $\Delta Y_j 10^2$ | $\Delta Y_j/Y_j^s$, % |
| 1 | 0,646 | −0,115 | −17,75 | −0,040 | −6,13 | 0,308 | 47,77 | −0,379 | −58,64 |
| 10 | 1,197 | −0,177 | −14,79 | −0,061 | −5,09 | 0,454 | 37,93 | −0,617 | −51,54 |
| 15 | 1,686 | −0,221 | −13,11 | −0,075 | −4,47 | 0,547 | 32,44 | −0,792 | −46,98 |
| 20 | 2,370 | −0,268 | −11,39 | −0,091 | −3,84 | 0,644 | 27,17 | −0,994 | −41,94 |
| 25 | 3,323 | −0,316 | −9,50 | −0,107 | −3,22 | 0,735 | 22,12 | −1,210 | −36,41 |
| 30 | 4,644 | −0,357 | −7,62 | −0,120 | −2,58 | 0,803 | 17,29 | −1,410 | −30,36 |
| 35 | 6,459 | −0,376 | −5,82 | −0,125 | −1,94 | 0,821 | 12,71 | −1,537 | −23,78 |
| 40 | 8,928 | −0,353 | −3,95 | −0,117 | −1,30 | 0,750 | 8,40 | −1,492 | −16,71 |
| 46 | 13,028 | −0,228 | −1,75 | −0,075 | −0,58 | 0,471 | 3,62 | −1,004 | −7,70 |
| 50 | 16,625 | −0,057 | −0,34 | −0,018 | −0,11 | 0,116 | 0,69 | −0,256 | −1,54 |

cientului parțial $k_L$, ca urmare a majorării vitezei de curgere a lichidului).

Semnalul treaptă de creștere a debitului de gaz cu 10% are consecințe similare, explicabile prin creșterea suprafeței interfaciale $a_v$, ca urmare a majorării vitezei gazului deși în acest caz rația de absorbant scade. Efectele sînt însă mai mici decît în cursul variației debitului de lichid.

Scăderea presiunii medii din coloană de la 17 la 15 atm. duce la o nouă stare staționară ce corespunde unor concentrații mai mari ale bioxidului de carbon în faza de gaz, datorită scăderii forței motrice a transferului de masă interfazic.

Scăderea temperaturii medii de la 60 la 55°C modifică echilibrul termodinamic al procesului, respectiv, valoarea constantei Henry, în sensul creșterii cantităților absorbite; în consecință, scad corespunzător concentrațiile bioxidului de carbon în faza gazoasă.

Pentru toate cele patru semnale se observă că în timp ce pentru variațiile absolute amplitudinea răspunsului este maximă în zona talerului 35, pentru variațiile relative valorile sînt cu atît mai mari cu cît corespund unor concentrații mai mici, fiind deci maxime în vîrful coloanei. De remarcat și faptul că amplitudinea răspunsurilor este mult mai mare pentru semnalele pe presiune și temperatură decît pentru cele pe debite.

În toate cazurile duratele regimurilor tranzitorii sînt extrem de reduse (cîteva secunde), evidențiind astfel influența reacției chimice asupra dinamicii procesului.

Se poate, deci, remarca consistența teoretică a rezultatelor obținute cu ajutorul modelului propus de simulare dinamică.

## Concluzii

Ipotezele propuse în lucrare privind modelarea în regim dinamic a proceselor de absorbție însoțită de reacție chimică în coloane cu talere duc la rezolvări mai simple, comparativ cu alte tipuri de modele existente în literatură; rezultatele obținute sînt corecte din punct de vedere teoretic și prezintă posibilități de ajustare la diferite situații concrete.

Se evidențiază influența reacției chimice asupra dinamicii procesului, răspunsul fiind de 1—2 ordine de mărime mai rapid decît în cazul absorbției exclusiv fizice.

Proiectarea corectă a aparaturii de reglare și control, precum și conducerea acestor procese în regim optimal, trebuie desigur să țină cont și de acest aspect.

### Notații

$a_v$ — aria interfacială raportată la volumul talerului, $m^2/m^3$;
$E$ — factorul de amplificare al absorbției datorită prezenței reacției chimice;
$G$ — debitul molar de gaz inert purtător, kmol/s;
$H_A$ — constanta lui Henry, atm. $m^3$/kmol;
$k_L$ — coeficientul parțial de transfer de masă raportat la filmul de lichid, m/s;
$n$ — numărul total de talere al coloanei;
$N_{Aj}$ — fluxul molar de component absorbit transferat interfazic pe talerul j, kmol/s;
$N_{GI_j}$ — reținerea (zestrea) molară de gaz inert purtător a talerului j, kmol;
$P$ — presiunea totală medie din coloană, atm.;
$p_{Ij}$ — presiunea parțială a gazului inert purtător pe talerul $j$, atm.;
$R$ — constanta gazului ideal, $m^3$ atm/kmol K;
$t$ — timpul, s;
$T_G$ — temperatura medie a fazei gazoase, K;
$V_t$ — volumul suspensiei gaz-lichid de pe taler, $m^3$;
$Y_j$ — raportul molar al componentului absorbit în faza de gaz a talerului $j$;
$\varepsilon_G$ — fracția volumului fazei de gaz de pe taler.

### Bibliografie


1. WOINAROSCHY, A., Rev. Chim. (București), 41, nr. 7—8, 1990 p. 608.
2. WOINAROSCHY, A., Rev. Chim. (București), 40, nr. 9—10, 1989, p. 824.



Intrat în redacție: 15.XII.1989

MIHAI CONTINEANU
OLIMPIU CONSTANTINESCU

# Utilizarea spectroscopiei RMN pentru determinarea concentrației soluțiilor de poliacrilamidă

C.Z.: 543, 42: 678. 745. 842

*Lucrarea prezintă o metodă de determinare, din soluție apoasă, a concentrației de poliacrilamidă hidrolizată și nehidrolizată, tip Medasol, folosind tehnica RMN de înaltă rezoluție. Metoda stabilită se poate aplica numai la soluții diluate și în condițiile precizate în lucrare.*

*A method for the determination of the concentration of the Medasol type hydrolized and non-hydrolized polyacrylamide in aqueous solution by higy resolution MNR is presented. The method may be applied to dilute solutions under the conditions presented in this paper.*

*В работе описан метод определения концентрации гидролизованного и негидролизованного полиакриламида типа Медасол, в водном растворе, с использованием техники ЯМР высокого разрешения. Установленный метод может применяться только для разбавленных растворов в точно указанных в работе условиях.*

Datorită proprietăților sale deosebite ca: masă moleculară ridicată ($3—10 \cdot 10^6$) ușor solubilă în apă, poliacrilamida (PAA) a devenit un produs cu largi domenii de utilizare. Dintre acestea se enumeră: purificarea de poluanți a apelor reziduale, mărirea factorului de recuperare a țițeiului din sonde, procesul de flotație din industria carboniferă, ca flotant în industria hîrtiei, alimentară etc. [1].

Avînd în vedere multiplele ei utilizări, de mare importanță practică este și găsirea unor metode de determinare cantitativă. În literatura de specialitate [2—6] sînt cunoscute puține metode de determinare a concentrației de PAA din soluții apoase. Ele au la bază tehnicile spectrofotometrică, nefelometrică, polarografică sau cromatografică.

În această lucrare se prezintă condițiile experimentale de determinare cantitativă a concentrației de PAA din soluție apoasă folosind tehnica RMN de înaltă rezoluție.

Comparativ cu alte metode analitice, spectroscopia RMN are următoarele avantaje [7]:

1. Determinările nu sînt afectate de prezența reactivului, care ar putea deplasa echilibrul sau să schimbe compoziția inițială.
2. Analiza prin RMN este specifică, nefiind influențată de prezența substanțelor care nu conțin protoni.
3. În cazul unui amestec, analiza spectrului nu este dificilă întrucît fiecare componentă are spectrul său caracteristic, astfel că identificarea lui este posibilă în mod direct.
4. Analiza cantitativă se poate face determinînd aria unui semnal oarecare din spectrul substanței, iar dacă el este de aceeași lărgime se poate utiliza amplitudinea semnalului.

Dr. chim. MIHAI CONTINEANU, Universitatea—București. Facultatea de Chimie.
Dr. chim. OLIMPIU CONSTANTINESCU, Institutul de Cercetări Fizice—București.

## Partea experimentală

Poliacrilamida tip Medasol a fost preparată la Mediaș prin polimerizarea acrilamidei, care, la rîndul ei, se sintetizează din acrilonitril [8].

Spectrele RMN s-au înregistrat folosind un spectrometru tip Tesla 35487 care operează la o frecvență de 80 MHz, avînd o rezoluție de $3 \cdot 10^{-9}$, fiind echipat cu un dispozitiv de variere a temperaturii de la —100 la +200°C. Aparatul posedă ca accesoriu un generator de frecvență externă care permite să se realizeze stabilizarea protonică la diferite frecvențe, altele decît cea uzuală (2 MHz).

În determinările efectuate pentru realizarea stabilizării protonice s-a utilizat în majoritatea cazurilor semnalul apei folosită ca solvent. În acest scop s-a iradiat semnalul apei cu o frecvență de 2 900 Hz furnizată de generatorul extern. În aceste condiții de lucru semnalele probelor de PAA se găsesc poziționate între 2 600—2 700 Hz în raport cu semnalul apei.

## Rezultate și discuții

Studiul RMN de înaltă rezoluție al sistemului PAA + $H_2O$ prezintă o serie de dificultăți, care trebuie semnalate pentru ca metoda să poată fi aplicată eficient:

a. Viscozitatea microscopică a soluțiilor apoase ale acestui polimer este relativ mare (mai ales la concentrații mari), ceea ce împiedică determinările prin RMN de înaltă rezoluție.

b. Lărgimea considerabilă a liniilor din spectrul RMN, care limitează posibilităţile metodei.

c. Prezenţa unui semnal intens, provenit de la protonii apei şi care este poziţionat foarte aproape de poziţia liniilor corespunzătoare protonilor din PAA, afectează puternic detectarea acestora din urmă.

Pentru a putea folosi RMN de înaltă rezoluţie în cazul acestui sistem, s-a impus găsirea mijloacelor adecvate pentru a micşora viscozitatea probelor fără a altera semnalul respectiv, pentru a îngusta liniile spectrului, cît şi pentru a deplasa cît mai mult liniile corespunzătoare polimerului de linia protonilor apei, care în soluţiile folosite este foarte intensă.

Mai întîi s-a înregistrat spectrul RMN al unei probe de PAA folosind ca solvent $D_2O$. Spectrul RMN al unei soluţii de Medasol în $D_2O$ (99,8%) a pus în evidenţă două linii, care provin de la protonii polimerului (—CH—$CH_2$—), situate la frecvenţe mai mici decît cele corespunzătoare protonilor apei, aşa cum se poate observa în spectrul din figura 1.

Trebuie menţionat că în toate măsurătorile efectuate au fost urmărite numai aceste semnale. În ceea ce priveşte semnalele situate la frecvenţe mai mari şi care provin de la protonii grupei $NH_2$, acestea nu au putut fi folosite în determinările cantitative, deoarece sînt situate aproape de semnalul foarte intens al protonilor apei, ceea ce îngreunează foarte mult înregistrarea semnalelor.

În cazul PAA nehidrolizată, s-a reuşit să se pună la punct o metodă de determinare a concentraţiei de PAA pe baza măsurării intensităţii semnalelor RMN ale protonilor polimerului, folosind HCl de concentraţie 37% ca adaos la soluţiile de măsurat.

Acidul clorhidric realizează atît fluidizarea soluţiei apoase de polimer cît şi deplasarea poziţiei liniilor protonilor poliacrilamidei nehidrolizate de la poziţia protonilor apei. Prin aceste două efecte, adăugarea de HCl la soluţiile apoase nedeuterate de PAA a permis înregistrarea semnalelor RMN în condiţii optime, dovedindu-se a fi un agent eficient pentru determinarea concentraţiei polimerului.

În figura 2 se prezintă curba de calibrare obţinută experimental pentru soluţiile de PAA nehidrolizată cu conţinut de 7% acid clorhidric.

Întrucît utilitate practică prezintă numai poliacrilamida hidrolizată (PAAH), studiul întreprins s-a extins şi la acest tip de polimer.

Din păcate, pentru înregistrarea spectrelor RMN a soluţiilor apoase ale acestui polimer nu s-a putut folosi HCl ca în cazul PAA nehidrolizată, deoarece acesta produce precipitarea polimerului, împiedicînd posibilitatea de determinare cantitativă.

Pentru atingerea scopului propus s-a încercat o serie de agenţi chimici care, adăugaţi la soluţiile analizate, să ducă la realizarea condiţiilor optime determinării concentraţiei de PAAH în soluţii apoase.

În primul rînd s-a încercat efectul adăugării de NaCl, deoarece aceasta este una din componentele care însoţesc PAAH în soluţiile preparate în condiţii

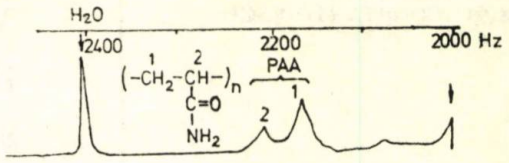



Fig. 1. Spectrul RMN al unei soluţii de Medasol 6 în $D_2O$ (99,98%) înregistrat cu HMDSO ca standard extern.

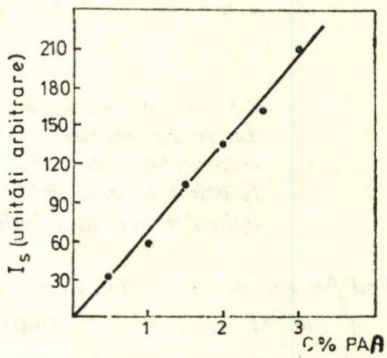



Fig. 2. Curba de calibrare: intensitatea semnalului RMN în funcţie de concentraţia de PAA nehidrolizată.

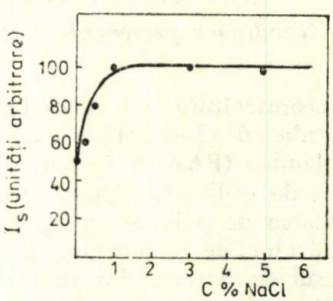



Fig. 3. Variaţia intensităţii semnalului RMN înregistrată la soluţiile de 1% Medasol 6 în $D_2O$ în funcţie de conţinutul de NaCl.

de utilitate practică a polimerului. În plus, adăugarea, în general, de săruri realizează fluidizarea soluţiilor de polimer, respectiv, micşorarea viscozităţii.

Determinările experimentale s-au efectuat pe soluţii de polimer în $D_2O$ (99,98%), astfel că pe lîngă spectrul polimerului s-a înregistrat şi un semnal mic provenit de la protonii apei din $D_2O$. În acest scop s-a urmărit efectul adăugării NaCl asupra intensităţii semnalului RMN datorat protonilor PAAH tip Medasol 6 înregistrat în condiţiile menţionate. În figura 3 se prezintă rezultatele obţinute pentru soluţiile de 1% Medasol cu conţinut diferit de NaCl.

Din grafic se observă că, la soluţiile considerate, pînă la o concentraţie de 1,5—2% NaCl, intensitatea semnalelor care corespund protonilor din PAAH, creşte, ca urmare a micşorării progresive a viscozităţii soluţiilor, după care se atinge un palier.

Dacă se efectuează măsurători din acelaşi polimer pe soluţii în $H_2O$, în loc de $D_2O$, la care se adaugă NaCl, se constată că semnalul protonilor polimerului se suprapune pe coada semnalului foarte intens al protonilor apei şi, deci, în aceste condiţii folo-

sirea NaCl s-a dovedit a nu fi eficientă pentru determinări cantitative. Din acest motiv a fost necesar să se efectueze măsurătorile folosind ca solvent $D_2O$. S-a încercat utilizarea şi altor săruri care, eventual, să aibă acelaşi efect asupra soluţiilor de polimer, ca şi NaCl. Dintre tipurile de săruri testate se menţionează: azotaţi de Co, Zn, Cu, halogenurile de Ca, Mg, Mn, sulfaţi de Na, Cu, Zn etc. S-a constatat că la unele dintre ele s-a obţinut un precipitat, ceea ce împiedică efectuarea măsurătorilor, iar la altele, deşi soluţia a rămas limpede şi s-a fluidizat, semnalele protonilor polimerului au fost destul de mici şi largi, dovedind că nici adăugarea acestor săruri nu este favorabilă determinărilor de concentraţii prin RMN.

S-au efectuat în continuare încercări adăugînd NaOH. Astfel, s-au înregistrat spectrele RMN ale soluţiilor de PAAH atît în $D_2O$ cît şi în $H_2O$, la care s-au adăugat diferite concentraţii de NaOH. Soluţiile de polimer preparate în aceste condiţii nu se tulbură şi îşi reduc viscozitatea, dar semnalele înregistrate sînt mici.

Pentru a diminua dificultăţile întîmpinate la efectuarea determinărilor la aceste sisteme, s-a adăugat soluţiilor de polimer un număr mare de acizi minerali şi organici. Dintre rezultate se menţionează doar cîteva: s-a constatat că la adăugarea de $HNO_3$ concentrat la soluţia de PAAH 1% se produce precipitarea, iar la adăugarea de $H_2SO_4$ sau $H_2C_2O_4$ apare o tulburare care nu a permis efectuarea măsurătorilor. Utilizarea $H_3BO_3$ la aceleaşi soluţii nu produce precipitat şi nici tulburare, dar nu se micşorează viscozitatea soluţiilor.

Un acid care părea interesant pentru scopul propus a fost $CH_3COOH$ deoarece, adăugat la soluţiile de PAAH, nu duce la apariţia unui precipitat sau tulburări şi, în plus, realizează fluidizarea rapidă a soluţiei.

S-a înregistrat la început spectrul RMN al $CH_3COOH$ de diferite concentraţii, precum şi glacial, folosind drept standard extern HMDSO, cînd s-a constatat o deplasare a poziţiei protonilor grupei $CH_3$ în raport cu poziţia protonilor apei.

În figura 4 se prezintă rezultatele obţinute şi din care reiese că cu cît concentraţia de acid este mai mare, cu atît creşte şi deplasarea.

Această deplasare obţinută prin adăugarea de $CH_3COOH$ la soluţiile de polimer ar fi uşurat mult efectuarea determinărilor, mai ales că acidul nu produce tulburare şi fluidizează puternic soluţia, făcînd sistemul favorabil măsurătorilor de RMN de înaltă rezoluţie. Spectrele înregistrate au arătat însă că, la aceste soluţii, semnalele grupei $CH_3$ ale $CH_3COOH$ se suprapun pe cele ale grupei $CH_2$ din poliacrilamidă, făcînd imposibile, determinările

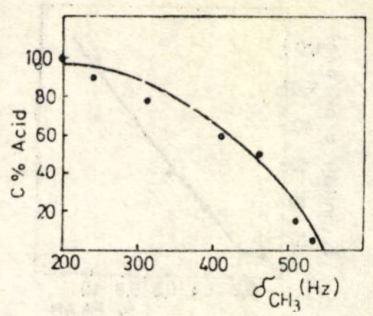



Fig. 4. Deplasarea poziţiei protonilor grupei $CH_3$ în funcţie de concentraţia $CH_3COOH$ luată în raport cu poziţia protonilor apei.

cantitative. Pentru a înlătura acest inconvenient s-a folosit $CF_3COOH$, dar acest acid a produs precipitarea polimerului şi, deci, este nefavorabil scopului propus.

Mai favorabil s-a dovedit $CCl_3COOH$, căci, adăugat la soluţiile apoase de PAAH în concentraţie nu prea mare, nu precipită polimerul, fluidizează proba destul de bine şi, în plus, nu prezintă semnal perturbator ca $CH_3COOH$. Totuşi, înregistrările făcute în aceste condiţii au arătat că semnalul corespunzător protonilor poliacrilamidei hidrolizate nu este prea mare.

În sfîrşit, s-a încercat un sistem binar format din NaOH şi $CCl_3COOH$. În acest caz s-au obţinut condiţiile optime, adică, pe lîngă o fluidizare bună a soluţiei s-a realizat şi o îngustare a liniei protonilor polimerului, care a dus la creşterea intensităţii semnalului, deci a sensibilităţii metodei.

Adăugarea amestecului menţionat la soluţiile apoase de PAA hidrolizată, astfel ca *p*H-ul soluţiei să rămînă bazic, a permis să se facă determinări cantitative într-un domeniu de concentraţie în PAAH cuprins între 0,1 şi 1,5%. Pentru fiecare probă s-au efectuat pînă la 20 înregistrări. Rezultatele măsurătorilor de intensitate a semnalelor protonilor din polimer, împreună cu calculul erorilor de măsură, se dau în tabelul 1, iar reprezentarea grafică în figura 5.

După cum se vede din tabel, erorile sînt sub 4%.

Curba de calibrare din figura 5, obţinută cu acest set de măsurători, reprezintă intensitatea semnalului RMN funcţie de concentraţia soluţiei de polimer. Din grafic reiese că în domeniul de concentraţie cuprins între 0,4 şi 1% în PAA se înregistrează o dependenţă perfect liniară cu o pantă favorabilă unor determinări de acurateţe. Acest domeniu de concentraţie este recomandabil pentru determinări cantitative.

În cazul soluţiilor de PAAH de concentraţii mici, cum este cazul soluţiilor folosite în scopuri

**Tabelul 1**

VALOAREA MEDIE A INTENSITĂŢII SEMNALELOR DIN SPECTRELE RMN ALE SOLUŢIILOR DE MEDASOL 6 DE DIFERITE CONCENTRAŢII

| C, % | 0,1 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\bar{I}_s$ | 10,64 ± 0,2 | 14,32 ± 0,47 | 35,78 ± 0,57 | 51,9 ± 0,56 | 80,83 ± 2,1 | 112 ± 3,9 |

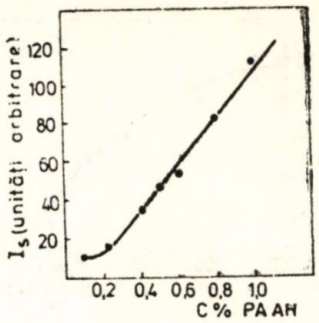



Fig. 5. Curba de calibrare: intensitatea semnalului RMN în funcție de concentrația de poliacrilamidă hidrolizată. Soluții apoase cu adaos de 0,65% NaOH și 1% $CCl_3COOH$.

practice, se recomandă o concentrare a soluțiilor pentru a le aduce în scala de sensibilitate a metodei prezentate, procedeu folosit de altfel și în alte aplicații analitice ale RMN. Se menționează că s-au efectuat astfel de încercări pe soluții de Medasol de concentrații 0,01, 0,02 și 0,03%, care au fost în prealabil concentrate pe baie de apă, la 60°C, de mai multe ori, fără a se constata o denaturare a soluțiilor și, totodată, s-a testat în condiții practice metoda analitică prezentată.

În continuare s-a căutat să se stabilească ce influență are asupra determinărilor anterioare prezența în sistem a ionilor de $Na^+$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, în concentrațiile care se găsesc de obicei în soluțiile cu care se lucrează în practică.

Influența ionilor de $Na^+$ s-a urmărit pe o soluție 0,8% PAAH tip Medasol 315, preparată în aceleași condiții ca în cazul anterior, dar cu conținut de 0,1, 0,5 și, respectiv, 3% NaCl. S-a constatat că, în domeniul de concentrație al NaCl explorat, prezența acesteia în soluție nu influențează, practic, mărimea intensității semnalului protonilor polimerului. În figura 6 se prezintă rezultatele obținute.

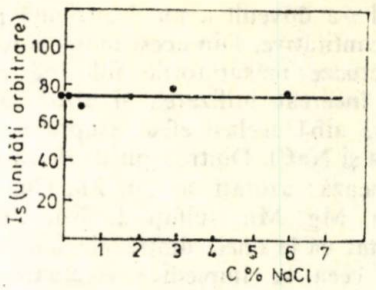



Fig. 6. Reprezentarea intensității semnalului RMN în funcție de concentrația de NaCl adăugată la o soluție 0,8% poliacrilamidă hidrolizată Medasol 315.

Pentru a se observa influența ionilor $Ca^{2+}$ și $Mg^{2+}$ asupra determinărilor de concentrație în PAAH, s-a adăugat $CaCl_2$ și, respectiv, $MgCl_2$ în cantități de ordinul celor care se găsesc în soluțiile folosite în practică (pînă la 0,6%). Trebuie menționat că pentru a avea o soluție limpede și a evita precipitarea hidroxizilor respectivi s-a ajustat *p*H-ul în jur de valoarea neutră cu HCl diluat. Măsurătorile RMN efectuate în prezența ionilor de $Ca^{2+}$ și $Mg^{2+}$ aflați în concentrațiile considerate nu influențează sensibil determinările de PAAH.

**Bibliografie**

1. DIMONIE, M., BOGHINĂ, C., CINCU, G., MARINESCU, M. ș. MARINESCU, N., „Poliacrilamida", Ed. Tehnică, București, 1986, p. 259.
2. BORTS, M. A., STEPANOVA, D. I. și SHMARINOVA, I. A., Probl. Obog. Tverd. Gorynch. Iskop., 6, nr. 1, 1972, p. 83.
3. CRUMMETT, W. B. și HUMMEL, R. A., J. Am. Water Works Assoc., 55, nr. 2, 1963, p. 209.
4. ATTIA, Y., Br. Polym. J. 7, 1975, p. 135.
5. ALMAEV, R. K., Inst. Neft. Prom. Sti., 55, 1979, p. 98.
6. WILLIAMS, MAC D., Anal. Chem., 37, 1965, p. 1 546.
7. HOLIK, M., Technical and Application Bulletin N.M.R., nr. 7, 1975.
8. NAN, FR., SCHLOSSER, HENNING, L. și SZALKAI, A., Rev. Chim. (București), 28, nr. 5, 1975, p. 407.
9. BOVEY, F. A., „High Resolution NMR of Macromolecules", Academic Press, New York, 1972.

Intrat în redacție: 30.XII.1988

IONEL CIUCANU
GEORGETA LUCA
VICTORIA BORBELY
DRAGA TODOROV

# Analiza calitativă şi cantitativă a helebrinei din extractele de *Helleborus purpurascens*

C.Z.: 543.061: 547.458.2

*Se descrie o metodă de analiză care permite să se stabilească natura şi poziţiile în care se leagă moleculele de zaharide în helebrină, realizată prin metilarea, hidroliza, reducerea şi acetilarea helebrinei, urmată de analiza produselor prin cromatografie de gaz cuplată cu spectrometrie de masă. Se prezintă separarea şi determinarea cantitativă a helebrinei din extractele de* Helleborus purpurascens *prin cromatografie de lichid de înaltă performanţă, utilizînd resorcina ca standard intern. Limita de detecţie a fost de* 1,8 μg/ml, *folosindu-se un detector de ultraviolet (*284 nm*).*

*An analysis method which makes possible to establish the nature and the positions of the sacharide molecules links in the helebrine is presented. The method consists of the methylation, the hydrolysis, the reduction and the acetylation of the helebrine followed by the analysis of the products by gas chromatography and mass spectrometry. The separation and the quantitative determination of the helebrine from the Helleborus purpurascens extracts by the high pe rformance liquid chromatography using the resorcine as an internal standard are presented. The detection limit was* 1.8 μ g *(ml using an UV detector (*284 nm*).*

*Описан метод анализа, который позволяет установить природу и положения, в которых связаны молекулы сахаров в гелебрине, осуществляемый путём метилирования, гидролиза, восстановления и ацетилирования гелебрина с последующим анализом продуктов при помощи газовой хроматографии в сочетании с массспектрометрией. Представлено выделение и количественное определение гелебрина из экстрактов Helleborus Purpurescens путём жидкостной хроматографии под давлением с использованием резорцина в качестве внутреннего стандарта. Предел чувствительности был равен 1,8 μг/мл при использовании ультрафиолетового детектора (284 нм.)*

Recent, planta *Helleborus purpurascens* s-a folosit pentru obţinerea medicamentului „Boicil" [1] în compoziţia căreia se află, în concentraţii reduse, şi glicozide cardiotonice, ceea ce a impus analiza lor calitativă şi cantitativă.

Principalul glicozid cardiotonic din *Helleborus purpurascens* este helebrina, care apare în cantităţi diferite în toate speciile de *Helleborus*.

Pentru prima dată, helebrina a fost izolată din *Helleborus niger* [2], stabilindu-se următoarea structură [3]: 3(β-D-glucozil-α-L-ramnozil) 5β, 14β-dihidroxi-bufa-20, 22 dienolidă.

La identificarea helebrinei din extractele de *Helleborus* s-au folosit: valorile $R_f$ din cromatografia în strat subţire (CSS), reacţii de culoare pe placă cromatografică cu *p*-anisaldehidă: acid sulfuric concentrat: acid acetic glacial (0,15; 0,35; 12; V:V:V) cînd rezultă o coloraţie albastră-violet a spotului de helebrină [4], sau cu reactivul Liebermann [5] format din acid acetic: anhidridă acetică: acid sulfuric conc. (0,5:0,5:9; V:V:V) cînd rezultă o coloraţie albastră. Aceste reacţii de culoare sînt caracteristice tuturor glicozidelor care conţin în structura lor ciclul hexalactonic dublu nesaturat, dar nu dau nici o indicaţie asupra restului zaharidic. Determinarea cantitativă a helebrinei din extractele de *Helleborus* s-a realizat prin separarea şi izolarea helebrinei prin cromatografie pe strat subţire preparativă, urmată de dozarea gravimetrică [6], polarografică [7], spectrofotometrică [8] sau colorimetrică [9, 10]. Aceste metode sînt laborioase şi au sensibilitate şi precizie redusă.

În această lucrare, se prezintă o metodă care permite identificarea specifică a helebrinei prin cromatografie de gaz cuplată cu spectrometria de masă (CG—SM) a produselor obţinute după permetilarea, hidroliza acidă şi acetilarea helebrinei. Dozarea s-a făcut prin cromatografie de lichide de înaltă performanţă (CLIP) prin care s-a realizat separarea şi dozarea helebrinei într-o singură etapă, cu o reproductibilitate şi o precizie foarte ridicată.

Dr. ing. IONEL CIUCANU, ing. GEORGETA LUCA, ing. VICTORIA BORBELY şi ing. DRAGA TODOROV, Centrul de Chimie—Timişoara.

## Partea experimentală

### Aparatură şi materiale

*Cromatografia de gaz* s-a realizat cu un cromatograf model Chromatron GCHF 18.3 (Berlin, Germania) dotat cu detector cu ionizare în flacără şi o coloană din sticlă (1,5 m×3,2 mm) umplută cu chromosorb WHP pe care s-a depus 3% Dexsil 400. Programul de temperatură a fost de la 100, la 250°C, cu un gradient de 4°C/min. Gazul purtător a fost azotul, cu un debit de 30 ml/min.

*Spectrometria de masă* s-a înregistrat cu un spectrometru de masă model Mat 311 (Bremen, Germania) la un potenţial de ionizare de 70 eV şi un curent de ionizare de 100 μA. Cuplajul CG—SM s-a realizat cu un separator molecular din sticlă poroasă.

*Cromatografia de lichide* s-a realizat cu un cromatograf de lichide de înaltă performanţă, Spectra Physics model 3500 B (Santa Clara, S.U.A.), prevăzut cu un detector de UV (254 nm şi 280 nm), un injector cu valvă manuală cu o buclă de probă de 1,0 μl şi o coloană analitică (250×3 mm) de Spherisorb Silica 5 μm (Spectra—Physics).

Eluţia s-a făcut la temperatura camerei folosindu-se ca solvenţi: A) clorură de metilen; B) metanol:apă (90:10, V:V) cu un debit total de 0,8 ml/min. S-a aplicat următorul regim de eluţie: 0—5 min izocratic cu 8% B în A; 5—8 min cu gradient liniar de la 8 la 25% B în A; 8—20 min izocratic cu 25% B în A. Solvenţii folosiţi au fost de puritate spectroscopică. Pentru evaluările cantitative s-a folosit ca standard intern, resorcina. Aria picurilor s-a măsurat cu un integrator Minigrator (Spectra-Physics, S.U.A.). Derivatizările s-au realizat în fiole termostatate (Pierce, Rockford, S.U.A.) cu agitare magnetică la 100 rot./min.

### Pregătirea probelor

*Pregătirea extractului.* Rădăcina plantei *Helleborus purpurascens* (150 g) se degresează cu 2×100 ml hexan la temperatura camerei timp de 30 min urmată de extracţia cu 2×100 ml metanol 97% timp de 60 min. Extractul alcoolic se filtrează şi se concentrează la un volum de 10 ml.

*Izolarea helebrinei.* Helebrina folosită pentru identificarea prin CG—SM, se izolează din extractul alcoolic de *Helleborus purpurascens* prin cromatografie pe strat subţire preparativă, pe plăci de silicagel 20×20 cm, folosind ca eluent un amestec de cloroform: metanol: apă (65:35:5; V:V:V). După eluare şi vizualizare [4], spotul de helebrină s-a răzuit, iar helebrina s-a extras de trei ori succesiv de pe silicagel cu metanol şi s-a supus metilării, hidrolizei, reducerii şi acetilării.

*Metilarea.* Helebrina (20 mg) s-a metilat în dimetilsulfoxid (1 ml) cu iodură de metil (0,2 ml) în prezenţă de hidroxid de sodiu fin mărunţit (50 mg) [11, 12]. Amestecul s-a agitat timp de 10 min la 30°C. Helebrina permetilată s-a extras cu cloroform. Extractul cloroformic s-a spălat cu apă şi s-a adus la sec.

*Hidroliza.* Restul zaharidic din helebrina permetilată s-a hidrolizat cu acid formic 80%, la 90°C, timp de 5 h. Acidul formic s-a eliminat prin evaporare în vid.

*Reducerea.* Zaharurile formate prin hidroliză se supun reducerii cu borohidrură de sodiu în apă, la 25°C, timp de 2 h. Excesul de borohidrură se distruge cu o răşină schimbătoare de cationi Dowex tip 50 WX8 (Serva, Germania), iar acidul boric se elimină sub formă de ester metilic, prin tratare cu metanol la 60°C, într-un evaporator rotativ.

*Acetilarea.* Grupele hidroxil formate în urma hidrolizei şi reducerii s-au acilat cu anhidridă acetică în piridină, la 80°C, timp de 2 h. Produsul acetilat s-a extras cu cloroform şi s-a adus la sec.

## Rezultate şi discuţii

Glicozidele cardiotonice sînt alcătuite dintr-un aglicon steroidic de care se leagă, în poziţia 3, un rest zaharidic care cuprinde de la 1 la 5 unităţi de monozaharide. Natura monozaharidelor şi poziţiile în care se leagă între ele şi de aglicon sînt importante la stabilirea solubilităţii şi a transportului lor în organism. Natura monozaharidelor constituente ale helebrinei izolate din *Helleborus purpurascens* s-a stabilit prin cromatografie de gaz. În acest scop, helebrina izolată şi purificată prin CSS s-a supus hidrolizei cu acid formic 80%, la 90°C, timp de 5 h, urmată de reducere [13] şi metilare [11]. Identificarea făcută cu substanţe etalon reduse şi metilate a indicat prezenţa ramnozei şi glucozei. Metilarea helebrinei a dus la un produs cu punct de topire de 113—115°C şi un maxim în spectru UV la 300 nm identic cu cel al helebrinei, ceea ce indică faptul că ciclul lactonic din agliconul steroidic nu se modifică în timpul metilării. Modul în care are loc legarea zaharurilor între ele şi aglicon s-a stabilit prin CG—SM.

În figura 1, se prezintă gaz-cromatograma produselor obţinute după metilarea, hidroliza, reducerea şi acetilarea helebrinei. Hidroliza a fost astfel condusă, încît să ducă la mono- şi oligozaharide, pentru a uşura identificarea poziţiilor de legare între ele.

Identificarea picurilor 1, 2 şi 3 s-a realizat pe baza spectrelor de masă cu impact electronic obţinute prin CG—SM (tabelul 1). Nici unul din spectrele de masă nu conţine picul corespunzător ionului molecular. Spectrul de masă al picului 1 conţine ioni fragment caracteristici la m/e 203, 187, 159, 143 şi este compatibil cu prezenţa în acest pic a 1,4,5-tri-O-acetil-2,3-di-O-metil-6-desoxihexitol, ceea ce indică existenţa unei molecule de ramnoză legată prin atomii de $C_1$ şi $C_4$ de moleculele învecinate.

Picul 2, prezintă, în spectrul de masă, ioni caracteristici la m/e 205, 161, 145, 129 şi 113. Pe baza acestor date, compusul corespunzător picului 2 a fost identificat ca 1,5-di-O-acetil-2,3,4,6,-tetra-O-metilhexitol, derivînd de la glucopiranoză, care se leagă prin atomul de carbon $C_1$ de restul zaharidic.

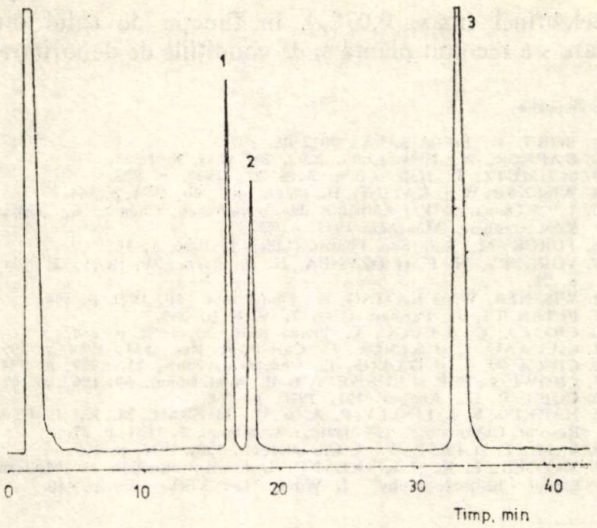



Fig. 1. Separarea prin cromatografie gaz—lichid a produselor obţinute la metilarea, hidroliza, reducerea şi acetilarea helebrinei:

Condiţile de separare sînt prezentate în partea experimentală. Picurile: *1* — 1,4,5-tri-O-acetil-2,3-di-O-metil-6-desoxihexitol; *2* — 1,5-di-O-acetil-2,3,4,6-tetra-O-metilhexitol; *3* — 1,5-di-O-acetil-2,3-di-O-metil-4-0-(2,3,4,6-tetra-O-metil-glucopiranozil)-6-desoximanitol.

Spectrul de masă al picului 3 cu fragmente caracteristice la m/e 378, 362, 321, 320, 303, 262, 261, 247, 187 şi 111, indică prezenţa în acest pic a 1,5-di-O-acetil-2,3-di-O-metil-4-O-(2,3,4,6-tetra-O-metil-glucopiranosil)-6-desoximanitol. Prin aceasta, se confirmă legarea ramnozei, prin atomul de carbon $C_4$, de o moleculă de glucoză.

Analiza CG—SM poate permite şi identificarea ciclului steroidic dacă se foloseşte o coloană cromatografică mai scurtă, o peliculă mai subţire de fază staţionară şi o temperatură mai mare în cromatograf şi în interfaţa CG—SM.

Separarea glicozidelor cardiotonice din extractele de plante s-a realizat prin metoda CLIP, atît cu fază normală [14], cît şi cu fază inversă [15]. Ermi şi Frei [16] au demonstrat că cele două metode sînt complementare. În cazul extractului alcoolic de *Helleborus purpurascens*, separarea cea mai bună a helebrinei şi a standardului intern (resorcina) s-a obţinut prin CLIP cu fază normală (fig. 2). Eluenţii şi programul de eluţie au fost

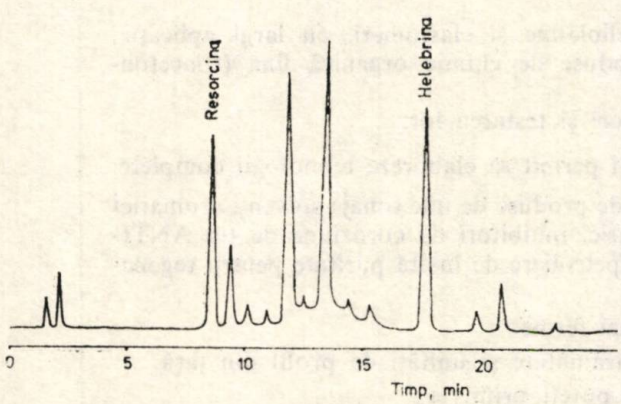



Fig. 2. Cromatograma CLIP a unui extract alcoolic de *Helleborus purpurascens*.

Condiţiile de separare sînt prezentate în partea experimentală.

Tabelul 1

SPECTRE DE MASĂ ALE ZAHARURILOR REZULTATE DUPĂ METILAREA, HIDROLIZA, REDUCEREA ŞI ACETILAREA HELEBRINEI

| m/e | Intensitatea relativă, % | | |
|---|---|---|---|
| | picul 1 | picul 2 | picul 3 |
| 43 | 100,0 | 100,0 | 16,4 |
| 44 | 12,2 | — | — |
| 45 | 16,4 | 80,7 | 76,9 |
| 55 | 4,2 | 6,9 | 11,8 |
| 57 | 5,3 | — | — |
| 58 | 6,3 | — | — |
| 59 | 8,5 | 10,7 | 21,8 |
| 71 | 7,2 | 26,2 | 53,6 |
| 73 | — | 10,2 | 23,6 |
| 74 | 9,1 | — | — |
| 75 | — | 13,8 | 59 |
| 85 | 10,2 | — | 31,8 |
| 87 | 19,1 | 33,8 | — |
| 88 | 5,2 | 13,5 | 100,0 |
| 89 | — | 10,0 | 5,8 |
| 101 | 86,4 | 88,4 | 98,1 |
| 102 | — | 17,7 | — |
| 111 | — | — | 42,7 |
| 113 | 9,8 | 20,7 | — |
| 114 | 14,5 | — | — |
| 117 | 100 | 77,7 | 35,4 |
| 127 | — | — | 34,5 |
| 129 | 2,5 | 78,5 | 8,2 |
| 131 | 0,8 | 11,5 | 7,5 |
| 141 | — | — | 29,1 |
| 143 | 61,8 | — | 10 |
| 144 | 10,9 | — | — |
| 145 | — | 75,4 | 14,5 |
| 155 | — | — | 17,1 |
| 157 | — | — | 3,6 |
| 159 | 1,6 | — | — |
| 161 | 9,9 | 90,7 | 33,6 |
| 173 | 1,5 | 2,7 | 0,6 |
| 178 | — | — | — |
| 187 | 1,4 | — | 63,2 |
| 202 | — | — | 2,3 |
| 203 | 16,4 | — | — |
| 204 | 1,5 | — | — |
| 205 | — | 225 | 1,2 |
| 217 | 0,7 | — | — |
| 219 | — | — | 17,2 |
| 247 | — | — | 17,3 |
| 261 | — | — | 91,2 |
| 262 | — | — | 30,2 |
| 262 | — | 1,2 | — |
| 303 | — | — | 17,1 |
| 323 | — | — | 92 |
| 321 | — | — | 16,5 |
| 362 | — | — | 1,2 |
| 378 | — | — | 1,7 |

astfel aleşi, încît helebrina şi resorcina să fie separate cu o rezoluţie mai mare de 1,5 şi într-o porţiune a liniei de bază fără drift.

Pentru o sensibilitate maximă a detectorului de UV, s-a lucrat la 280 nm, deoarece helebrina are un maxim de absorbţie la 300 nm, iar resorcina, la 274 nm.

Determinarea cantitativă a helebrinei din extractele de *Helleborus purpurascens* s-a făcut prin metoda standardului intern [17].

În acest scop, 10 probe de helebrină în soluţie metanolică de concentraţie cunoscută (0,05—0,5 mg/ml), în care s-au adăugat, 0,1 mg/ml resorcină, au fost analizate prin CLIP.

Reprezentînd grafic raportul între aria picului de helebrină şi a aceluia de resorcină, în funcţie de raportul între cantitatea de helebrină şi resorcină, analizată prin CLIP, se obţine curba de calibrare a helebrinei. Panta, porţiunea liniară a curbei ($y = 0{,}0078+6{,}1178x$) reprezintă factorul de răspuns relativ al helebrinei, faţă de resorcină, pentru detectorul de UV. Concentraţia limită de helebrină detectată a fost de 1,8 μg/ml la un raport între semnal şi zgomot egal cu 2.

Determinarea concentraţiei de helebrină dintr-o probă de extract alcoolic de *Helleborus purpurascens* (1 ml), la care s-a adăugat standardul intern (0,2 mg/ml), se realizează cu ajutorul curbei de calibrare a helebrinei. Astfel, s-a constatat că specia *Helleborus purpurascens* din ţara noastră are în rădăcina uscată un conţinut de 0,9—1,5% helebrină, în funcţie de perioada şi locul recoltării. În unele probe, s-a constatat şi prezenţa desglucohelebrinei (max. 0,07%), în funcţie de solul din care s-a recoltat planta şi de condiţiile de depozitare.

**Bibliografie**


1. BOICI, V., Brevet S.U.A., 4012505, 1977.
2. KARRER, W., Helv. Chim. Acta, **26**, 1943, p. 1 353.
3. SCHMUTZ, J., Helv. Chim. Acta, **22**, 1947, p. 373.
4. WISSNER, W. şi KATING, H., Planta med., **20**, 1971, p. 344.
5. * * * Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, **8**, Urban Schwarzenberg, München, 1957, p. 223.
6. TORCK, M., Bull. Soc. Pharm. (Lille), **1**, 1980, p. 31.
7. VOROBEV, N. F. şi DZYNBA, N. P., Farm. Zb. (Kiev), **2**, 1966, p. 25.
8. WISSNER, W. şi KATING, H., Planta med., **20**, 1971, p. 344.
9. PETRICICI, J., Farmac. Glas, **7**, 1968, p. 285.
10. CIOACA, C. şi CUCU, V., Planta med., **26**, 1974, p. 250.
11. CIUCANU, I. şi KEREK, F., Carbohydr. Res., **131**, 1984, p. 209.
12. CIUCANU, I. şi GABRIS, P., Chromatographia, **23**, 1987, p. 574.
13. CROWELL, E. P. şi BURNETT, B. B., Anal. Chem., **39**, 1967, p. 121.
14. COBB, P. H., Analyst, **101**, 1976, p. 768.
15. HARKISS, K. J., LINLEY, P. A. şi M. MESBAH, M. K., J. High Resolut. Chromatogr., Chromatogr. Commun., **4**, 1981, p. 37.
16. ERMI, F. şi FREI, W., J. Chromatogr., **130**, 1977, p. 169.
17. SNYDER, L. R. şi KIRKLAND, J. J., „Introduction to Modern Liquid Chromatography", J. Wiley, New York, 1974, p. 440.



**Intrat în redacţie: 7.II.1990**



SECŢIA DE CERCETARE BRAZI

elaborează tehnologii în domeniul petrochimiei, în special:

— sinteze de polimeri şi copolimeri olefinici în sistem radicalic;
— pilotare sinteze elastomeri;
— amestecuri şi compozite pe bază de poliolefine şi elastomeri, cu largi aplicaţii;
— sinteze de intermediari organici şi produse de chimie organică fină (triacetonamină, diferiţi alchil fenoli etc);
— sinteze de antioxidanţi şi fotostabilizatori şi testarea lor.

Secţia are o puternică bază de piloţi care-i permit să elaboreze tehnologii complete.

În cadrul secţiei se realizează o gamă largă de produse de mic tonaj: solvenţi aromatici speciali, elastomeri termoplastici SBS, acid fumaric, inhibitori de coroziune de tip ANTICOR $C_2$, degivrant pentru aviaţie, diferite fracţii petroliere de înaltă puritate pentru regenerarea părului şi uz cosmetic.

Produsele se realizează pe bază de comenzi ferme.

Secţia colaborează cu diferite firme din străinătate şi unităţi de profil din ţară.

Informaţii suplimentare puteţi primi la:
telefon: 971/43121 interior 389 sau 971/23316

MIHAELA BABĂU

# Studiul comparativ al comportării la coroziune a depunerilor de zinc obţinute din băi acide, slab acide şi cianurice

C.Z.: 620.193:669.537

*Studiul îşi propune o evaluare, prin trei metode, a rezistenţei la coroziune a zincului electrochimic depus din băi cu compoziţii diferite (acide, slab acide şi cianurice). Rezultatele cercetării nu au pus în evidenţă deosebiri esenţiale din punctul de vedere al rezistenţei la coroziune pentru zincul depus din băile menţionate. În concluzie, alegerea unei băi se face conform unor criterii tehnologice sau economice.*

*The present study is an evaluation of the corrosion resistance of the Zn electrochemically deposited from different types of baths (acid, weakly acid and cyanuric) by three methods. The results didn't show essential differences from the corrosion resistance point of view. Therefore the choice of an electrochemical bath is based on technological or economical criteria.*

*Настоящее исследование ставит себе целью оценку, при помощи трёх методов, антикоррозионной устойчивости электрохимически нанесённых цинковых покрытий, из ванн различного состава (кислых, слабо кислых и цианидных). Результаты исследования не выявили существенных различий с точки зрения антикоррозионной устойчивости цинка, нанесённого при помощи упомянутых ванн. Следовательно, выбор ванны производится на основе технологических или экономических критериев.*

Acoperirea oţelului prin zincare reprezintă, în prezent, una din cele mai utilizate metode de protecţie anticorosivă datorită proprietăţii zincului de a poseda, în toate mediile de coroziune, un potenţial mai negativ decît al metalului de bază.

Spre deosebire de alte procedee de zincare (pulverizare, termică, difuziune), straturile de zinc depuse galvanic pot fi relativ subţiri, au un aspect decorativ şi sînt uşor de cromat. Toate aceste aspecte, împreună cu tehnologiile relativ simple au dus la o răspîndire mare a procedeului de zincare galvanică.

În prezent, în lume se practică zincare galvanică din electroliţi cianurici, acizi, slab acizi şi alcalini, în două variante (cu şi fără cianură).

Primii electroliţi de zincare obţinuţi au fost cei acizi (1807) şi cianurici (1923), iar cei slab acizi şi alcalini au apărut în practica industrială abia din 1970.

Se cunosc acum foarte bine avantajele şi dezavantajele de ordin tehnic şi economic ale fiecărui tip de electrolit şi diferite firme din lume optează pentru o baie sau alta avînd drept principale criterii pe cele legate de destinaţia băii (piese mari sau mici, piese profilate sau neprofilate, benzi, folii, sîrme) şi pe cele de ordin economic, legate de cheltuielile totale ale băii (particularităţi de tratare ale apelor reziduale, consumurile de reactivi, costurile instalaţiei).

Datele de literatură privind protecţia anticorosivă a depunerilor de zinc, obţinute din diferite băi, sînt contradictorii. De exemplu, unele date de literatură indică o protecţie anticorosivă superioară a acoperirilor de zinc obţinute din soluţii acide, comparativ cu cele obţinute din soluţii alcaline [1, 2]. Altele [3, 4], prezintă soluţiile alcaline ca asigurînd depuneri mai rezistente la coroziune decît cele acide şi cianurice, iar altele [5, 6, 8] au arătat că diferenţa dintre depunerile obţinute din diverse soluţii este mică sau chiar inexistentă.

Neconcordanţa dintre datele de literatură şi inexistenţa unor date de coroziune privind zincările aplicate la noi în ţară au făcut oportun studiul rezistenţei la coroziune a acoperirilor de zinc obţinute din băi cianurice, slab acide şi acide.

Principalii factori care ar putea determina o comportare diferită la coroziune a acoperirilor de zinc obţinute din electroliţi diferiţi sînt:

A. Conţinutul de carbon diferit al straturilor de acoperire, provenind din adaosurile organice utilizate ca agenţi de luciu.

B. Desfăşurarea unor reacţii paralele concurente cu depunerea zincului, specifice fiecărei băi, care determină codepunerea unor impurităţi şi producerea concomitentă de hidrogen.

Ing. MIHAELA BABĂU, Institutul de Cercetare Ştiinţifică şi Inginerie Tehnologică pentru Electrotehnică—Bucureşti.

C. Gradul diferit de luciu al fiecărei depuneri, determinat de structura stratului şi topografia suprafeţelor.

Se analizează pe rînd fiecare dintre aceşti factori:

A. Conţinutul de carbon al straturilor de zinc în cazul electroliţilor slab acizi este de zece ori mai mare faţă de cel al electroliţilor cianurici. În astfel de straturi, s-au găsit 0,8—0,95% carbon, în timp ce la zincul din electroliţi cianurici, conţinutul este de circa 0,1% [6]. De aici nu trebuie să rezulte că depunerile de zinc din electroliţii cianurici sînt mai curate decît cele slab acide, deoarece ele conţin alte impurităţi.

B. Impurităţile electroliţilor în metale şi în anioni pot duce la perturbaţii considerabile ale depunerii zincului. Toate metalele cu potenţial mai electronegativ decît zincul, în cazul în care sînt prezente în baie, se vor depune odată cu zincul şi vor contamina depunerea.

În orice tip de baie, în care se realizează depunerea pe oţel, este prezent şi fierul. Fierul devine critic într-o baie pentru concentraţii mai mari de 1 g/l, contribuind la rigidizarea depunerii de zinc şi la formarea porilor.

După cum se ştie, depunerile de zinc cianuric şi alcalin au o eficienţă catodică mai scăzută (50—95%) în comparaţie cu cele acide şi slab acide, care au o eficienţă de 98% în mod constant. Rezultă că depunerile cianurice şi alcaline au dezavantajul descărcării concomitente de hidrogen cu pericolul fragilizării.

C. Gradul de luciu obţinut este diferit în cazul fiecărei băi în funcţie de agenţii de luciu specifici, acest grad fiind dictat de structura stratului şi de topografia suprafeţei.

## 1. Date experimentale

Obiectul studiului rezistenţei la coroziune îl constituie cele 3 tipuri de zincări practicate mai frecvent în ţara noastră : zincarea cianurică, zincarea slab acidă şi zincarea acidă. Zincarea alcalină este slab reprezentată în ţară şi nu a fost luată în discuţie. Caracteristicile tehnologice ale celor trei tipuri de zincări utilizate pentru obţinerea epruvetelor se află în tabelul 1.

S-au realizat epruvete din tablă OL37 de grosime 1 mm, cu dimensiunile 70×70. Epruvetele au fost acoperite cu zinc în trei variante de grosime: 8, 12 şi 20 μm, conform aceluiaşi flux tehnologic (fig. 1).

La toate tipurile de zincare s-a aplicat aceeaşi reţetă de pasivare pentru epruvetele care urmau să fie supuse testului de ceaţă salină:

$CrO_3$ 200 g/l

$H_2SO_4$ ($\rho$ = 1,84 g/cm³) 20 ml/l

$HNO_3$ ($\rho$ = 1,4 g/cm³) 20 ml/l

Epruvetele zincate au fost activate într-o soluţie de $HNO_3$ 3%.

Suprafeţele zincate prin cele 3 metode au fost vizualizate la microscopul electronic cu baleiaj tip TESLA BS 301. Modul de lucru a fost: tensiune de accelerare 28 kV, unghi de înclinare 13°, mod de investigare — electroni reflectaţi.

Din fotografiile prezentate (fig. 2), se observă o topografie extrem de diferită a suprafeţelor zincate. Zincul depus din soluţii cianurice are o granulaţie neuniformă şi prezintă fisuri intergranulare datorate fragilizării de hidrogen. Zincarea cianurică vizualizată a fost realizată la o densitate de curent de 3 A/dm².

Zincarea slab acidă prezintă o granulaţie uniformă, dar foarte mare, în timp ce zincarea acidă are o granulaţie fină şi uniformă. Zincarea slab acidă

**Tabelul 1**

CARACTERISTICILE TEHNOLOGICE ALE TIPURILOR DE ZINCĂRI UTILIZATE

| Tipul băii | Cianurică | Slab acidă | Acidă |
|---|---|---|---|
| Compoziţia electrolitului | ZnO 53 g/l<br>NaCN 88 g/l<br>NaOH 78 g/l<br>$Na_2S$ 0,4 g/l<br>novozin 0,6 g/l | $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 90 g/l<br>KCl 190 g/l<br>$H_3BO_3$ 20 g/l<br>Sol I* 60 ml/l<br>Sol II** 40 ml/l<br>ag. umectare 4 ml/l<br>ag. luciu 4 ml/l | $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 360 /gl<br>NaCl 15 g/l<br>$H_3BO_3$ 23/gl<br>$Al_2(SO_4)_3$ 30 gl<br>Ac. 2,6 naftalin-sulfonic 2,5g/l |
| Valoarea *p*H | 13 | 4,8 | 4 |
| Temp. de lucru | 20°C | 22°C | 25°C |
| Densitatea de curent | 3A/dm² | 3A/dm² | 7A/dm² |
| Eficienţa curentului anodic | 70% | 98% | 98% |
| Viteza de depunere | 0,5 μm/min | 0,7 μm/min | 1,3 μm/min |

* sol I { acetat de zinc, polietilenglicol ** sol II { dextrină, benzoat de sodiu ag. de umectare — sulfosuccinat de Na 20% ag. de luciu — benzalacetonă sol. alcoolică 5%

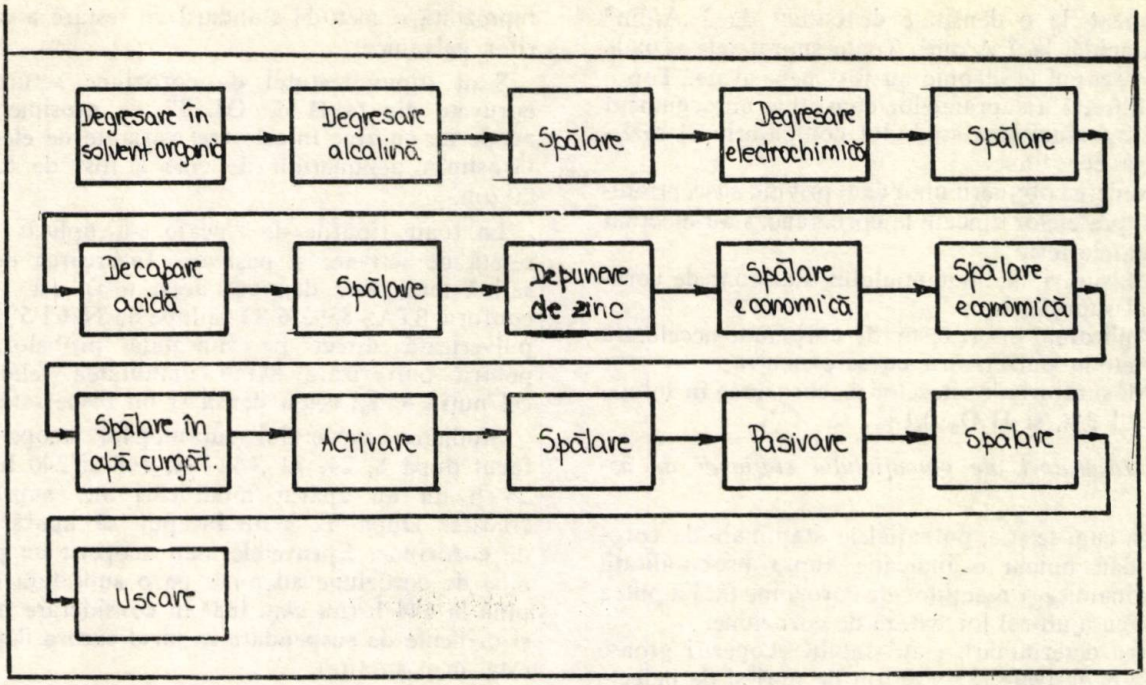



Fig. 1. Flux tehnologic de zincare.

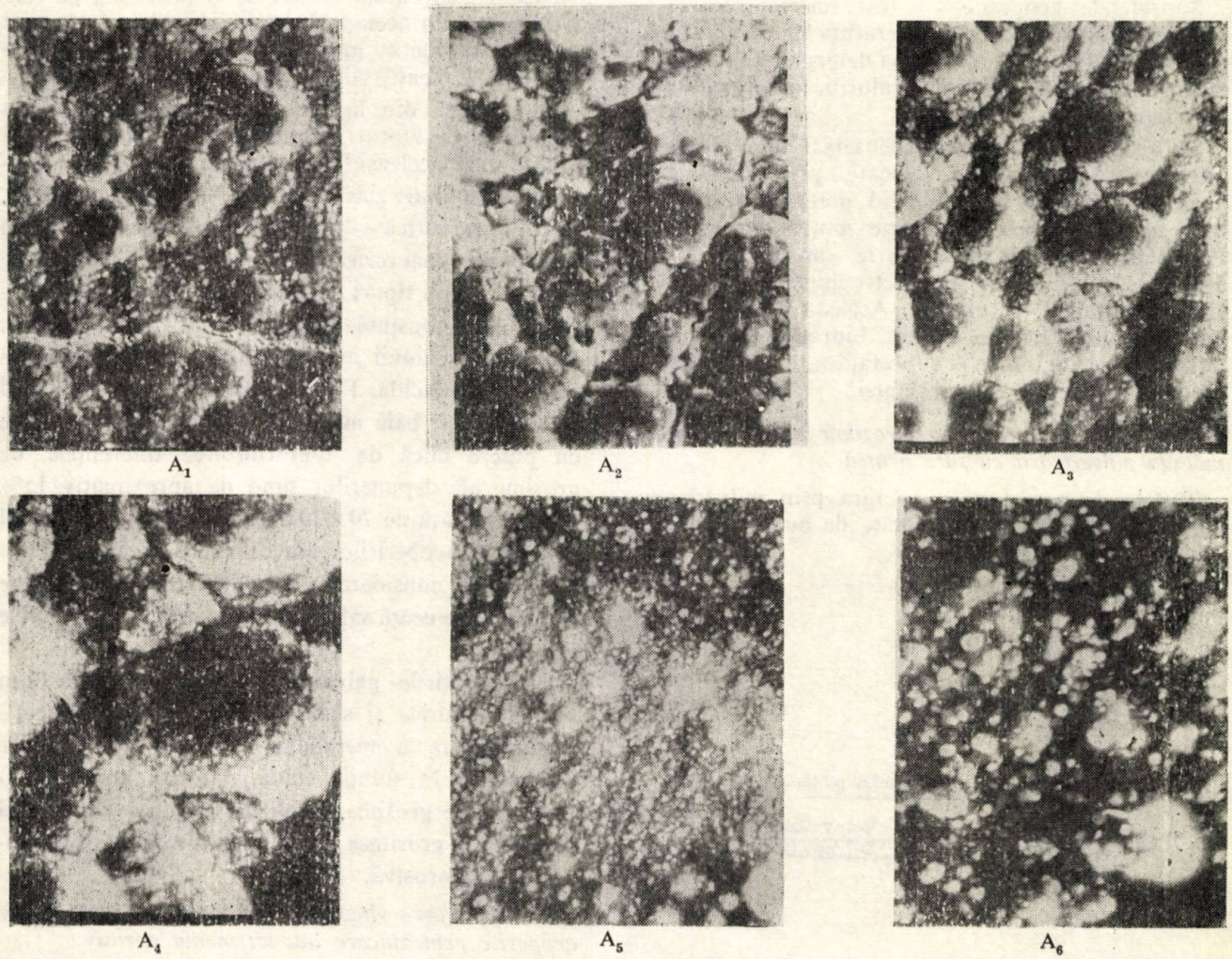



Fig. 2. Vizualizare la microscopul electronic cu baleiaj a suprafețelor zincate:
$A_1$ — Zincare cianurică realizată la Dc = 3A/dm², mărire × 2000; $A_2$ — Zincare cianurică realizată la Dc = 3A/dm², mărire × 4000; $A_3$ — Zincare slab acidă realizată la Dc = 3A/dm², mărire × 2000; $A_4$ — Zincare slab acidă realizată la Dc = 3A/dm², mărire × 4000; $A_5$ — Zincare acidă realizată la Dc = 7A/dm², mărire × 2000; $A_6$ — Zincare acidă realizată la Dc = 7A/dm², mărire × 5000.

s-a realizat la o densitate de curent de 3 A/dm² iar cea acidă, la 7 A/dm². Toate suprafeţele vizuale la microscopul electronic au fost nepasivate. Topografia diferită a suprafeţelor constituie un argument pentru oportunitatea studiului comparativ al rezistenţei la coroziune.

În vederea obţinerii unor date privind susceptibilitatea suprafeţelor zincate la coroziune, s-au efectuat următoarele teste:

A. Măsurări ale potenţialului staţionar de coroziune al suprafeţelor;

B. Aplicarea unor teste de coroziune accelerată prin metoda pulverizării cu sare neutră;

C. Măsurători ale vitezelor de coroziune în soluţie de NaCl 3% şi $H_2O_2$ 0,1%.

A. *Măsurători ale potenţialului staţionar de coroziune*

După cum se ştie, potenţialele staţionare de coroziune dau numai o indicaţie aupra probabilităţii termodinamice a reacţiilor de coroziune fără a putea stabili, cu ajutorul lor, viteza de coroziune.

Pentru determinări, s-au stabilit acoperiri groase de zinc nepasivate, 25—30 μm de pori şi de defecte de suprafaţă.

Suprafeţele acoperite au fost imersate într-o soluţie de NaCl 1M, la temperatura de 25°C, timp de 1 h şi 15 min. Potenţialul s-a determinat în raport cu un electrod de calomel. Valorile înregistrate au fost reprezentate în figura 3.

Se observă că nu există deosebiri semnificative între starea suprafeţelor zincate prin cele trei metode. Suprafaţa zincată acid prezintă o stabilitate termodinamică cu foarte puţin mai mare. Potenţialele de coroziune foarte apropiate duc la concluzia unei activităţi electrochimice asemănătoare a suprafeţelor zincate. Aceasta dovedeşte că un conţinut diferit de carbon, hidrogen şi impurităţi metalice înglobate în suprafaţă nu contribuie la modificarea activităţii suprafeţei.

B. *Aplicarea unor teste de coroziune accelerată prin metoda pulverizării cu sare neutră*

Testele de coroziune accelerată prin pulverizare cu sare neutră au fost adpotate de autor deoarece reprezintă o metodă standard de testare a acoperirilor galvanice.

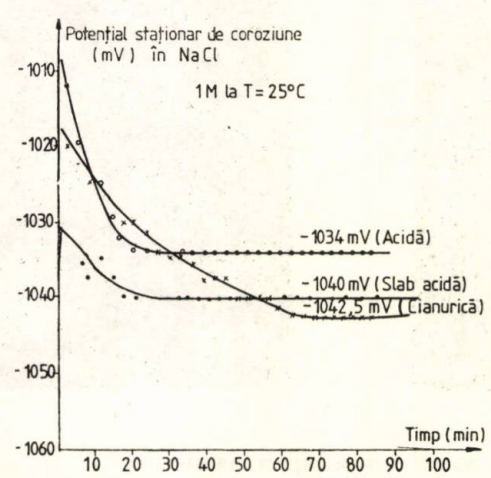



Fig. 3. Variaţia potenţialului staţionar de coroziune în timp al celor trei suprafeţe zincate cianuric, slab acid şi acid.

S-au supus testului de coroziune seturi de 5 epruvete din tablă de OL 37 de grosime 1 mm acoperite cu zinc în cele trei variante de electroliţi. Grosimea depunerilor de zinc a fost de 8, 12 şi 20 μm.

La toate tipurile de zincare s-a aplicat aceeaşi reţetă de activare şi pasivare. Încercarea de ceaţă salină (cum este denumit acest test) s-a efectuat conform STAS 8393/6-82 (soluţie de NaCl 5%, ceaţă pulverizată direct pe suprafaţa probelor, aerul pentru pulverizare avînd umiditatea relativă de cel puţin 85%, ceaţă densă şi fin dispersată).

Studierea aspectului suprafeţelor acoperite s-a făcut după 8, 24, 72 ,96, 144, 168 şi 240 h. După 24 h nu au apărut modificări ale suprafeţelor zincate. După 72 h au început să apară puncte de coroziune. Epruvetele s-au acoperit cu produse albe de coroziune aderente pe o suprafaţă de 1%, pînă la 144 h (nu s-au luat în considerare muchiile şi orificiile de suspendare în jurul cărora depunerea este mai subţire).

În vederea unei evaluări cantitative a coroziunii, s-a mediat suprafaţa corodată, în procente, pe cele 5 epruvete din acelaşi electrolit, de aceeaşi grosime şi s-a reprezentat grafic în funcţie de timpul de expunere la ceaţă salină. (fig. 4).

Se observă din figura 4, că, pentru toate cele trei tipuri de zincări, suprafaţa corodată se încadrează între aceleaşi limite, poziţia relativă a dreptelor trasate fiind: zincarea acidă — cea mai corodată, zincarea cianurică — poziţie mijlocie şi zincarea slab acidă — cea mai rezistentă la coroziune. Diferenţele dintre cele trei tipuri de zincări sînt practic nesemnificative. Se constată, însă, după un timp de 240 h, apariţia coroziunii metalului de bază în cazul zincării în baie acidă. Fenomenul este explicabil avînd în vedere că baia acidă este cunoscută ca o baie cu putere mică de uniformizare, diferenţele de grosime ale depunerilor fiind de aproximativ 15% pe o suprafaţă de 70×70 mm. După 240 h, aspectul general al acoperirilor era cel redat în figura 5.

Luînd în consideraţie toate informaţiile obţinute din testul de ceaţă salină, pot fi stabilite următoarele concluzii:

— Acoperirile galvanice de zinc, obţinute din soluţii cianurice şi slab acide, conferă o protecţie asemănătoare a metalului de bază, în timp ce acoperirea în soluţie acidă, datorită unor neuniformităţi de grosime, după un timp a cărui durată depinde de grosimea stratului, nu mai asigură protecţie anticorosivă.

C. *Măsurarea vitezelor de coroziune a suprafeţelor acoperite prin zincare într-un mediu agresiv*

În vederea aprecierii cantitative a coroziunii, s-a determinat viteza de coroziune prin teste de laborator în soluţie agresivă de NaCl şi $H_2O_2$•

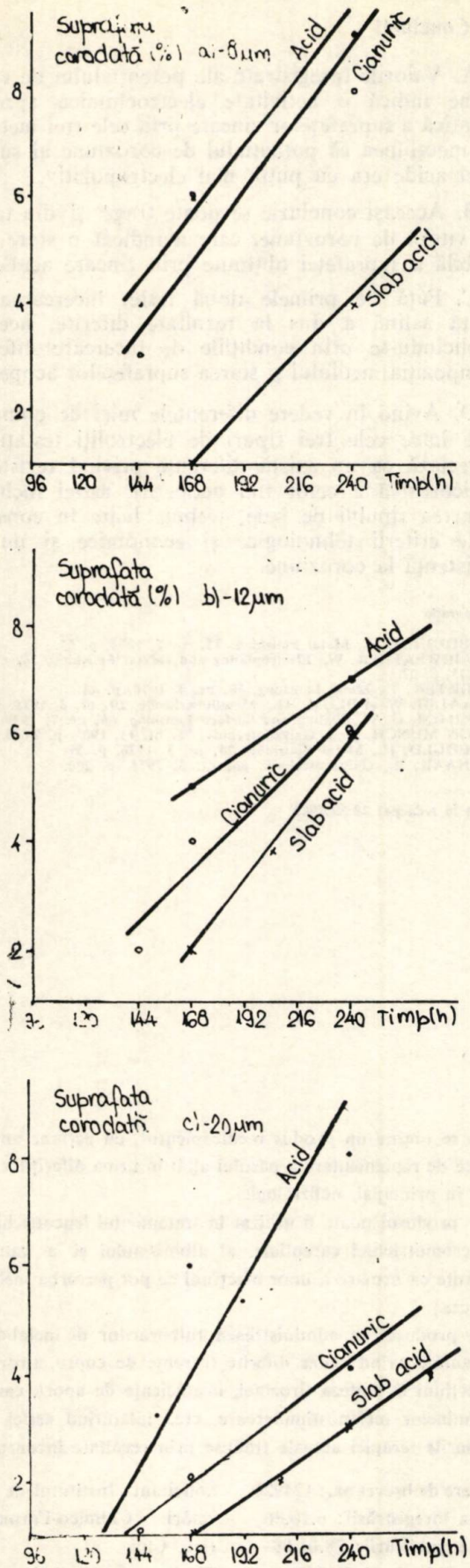



Fig. 4. Reprezentarea grafică a procentului de suprafaţă corodată în funcţie de timpul de expunere la testul de ceaţă salină.

Fig. 5. Aspectul epruvetelor zincate (20 μm) după 240 h ceaţă salină:
5 — zincare din soluţie acidă; 6 — zincare din soluţie slab acidă; 7 — zincare din soluţie cianurică.

Pentru determinările experimentale, s-au utilizat seturi de trei epruvete zincate prin cele trei metode şi nepasivate.

S-au utilizat acoperiri galvanice neporoase, groase de 25—35 μm, pentru a înlătura efectul metalului de bază. Epruvetele zincate au fost suspendate pe suporţi inerţi de polietilenă şi introduse separat în pahare cu soluţie de 3% NaCl şi 0,1% $H_2O_2$.

Timpul de menţinere în soluţiile agresive a fost de 2—4 h, raportul între volumul de lichid şi suprafaţa epruvetei a fost de 300 $cm^3$/40 $cm^2$, astfel încît să se evite modificarea concentraţiei de componente agresive şi acumularea de produse de coroziune

S-au determinat vitezele de coroziune prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

VITEZE DE COROZIUNE

| Tip baie | Viteză medie coroziune, mm/an |
|---|---|
| Cianurică | 10,44 |
| Slab acidă | 11,85 |
| Acidă | 6,02 |

Se observă din tabel că viteza cea mai mare de coroziune o are depunerea obţinută din soluţie slab acidă, dar comparabilă cu aceea a depunerii obţinute din soluţie cianurică, iar depunerea din soluţie acidă are o viteză de coroziune aproape de două ori mai mică decît celelalte două.

Produsele de coroziune formate: $Zn(OH)_2$, $ZnCl_2$, ZnO sînt parţial solubile în mediul corosiv. Iniţial, *p*H-ul soluţiei agresive este 6,5—7, iar după formarea produselor de coroziune ajunge la 5—5,5. Creşterea aciditătii soluţiei se dadorează hidrolizei $ZnCl_2$, care reprezintă produsul de coroziune cel mai solubil.

Viteza mică de coroziune determinată pentru acoperirea de zinc acid corespunde unei perioade de început a coroziunii şi este explicabilă dacă se privesc microfotografiile realizate la microscopul electronic, care indică a granulaţie fină, uniformă, lipsită de fisuri.

## 2. Concluzii

A. Valorile înregistrate ale potenţialului de coroziune indică o activitate electrochimică aproape identică a suprafeţelor zincate prin cele trei metode, cu menţiunea că potenţialul de coroziune al suprafeţei acide era cu puţin mai electropozitiv.

B. Aceeaşi concluzie se poate trage şi din testul de viteză de coroziune, care a indicat o stare mai stabilă a suprafeţei obţinute prin zincare acidă.

C. Faţă de primele două teste, încercarea de ceaţă salină a dus la rezultate diferite, aceasta explicîndu-se prin condiţiile de încercare diferite, compoziţia mediului şi starea suprafeţelor acoperite.

D. Avînd în vedere diferenţele mici de comportare între cele trei tipuri de electroliţi testaţi, se apreciază că nu există diferenţe privind rezistenţa anticorosivă a celor trei acoperiri, astfel încît, la alegerea tipului de baie, trebuie luate în consideraţie criterii tehnologice şi economice şi nu de rezistenţă la coroziune.


**Bibliografie**

1. GEDULT, I. H., Metal Finishing, 72, nr. 1, 1974, p. 35.
2. FAIRWEATHER, W., Electroplating and Metal Finishing, 26, nr. 10, 1973, p. 27.
3. BIESTEK, T., Metal Finishing, 68, nr. 4, 1970, p. 48.
4. PAATSH, W. şi BLUM, G., Metalloberflache, 29, nr. 2, 1975, p. 59.
5. SKIMIM, C. W., Plating and Surface Finishing, 66, nr. 7, 1979.
6. VON MUNCH, K. J. Galvanotechnik, 77, nr. 11, 1986, p. 2 685.
7. GEDULD, H., Metal Finishing, 74, nr. 3, 1976, p. 27.
8. KNAAK, E., Galvanotechnik, 66, nr. 3, 1975, p. 200.



Intrat în redacţie: 20.XI.1989


# brevete

## PRODUS MEDICAMENTOS ANTICANITIC

**Brevet RO nr.** 96 599

Produsul medicamentos anticanitic face parte din mijloacele terapeutice utilizate în tratamentul acromotrichiilor şi a caniţiei de diverse origini, care produc depigmentarea părului uman. Prin condiţionarea sub formă de comprimate a unei formule ce include acid p-aminobenzoic, pantotenat de calciu, sulfat de cupru, tirozină şi triiodtironină, destinat administrării orale, se obţine un produs cu acţiune corectivă în carenţele de tirozină şi cupru, necesare în sinteza tirozinazei, cu acţiune de redresare a melanogenezei prin triiodtironină şi prin acţiune antigrizonantă a acidului p-aminobenzoic, mezoinozitolului şi a pantotenatului de calciu.

Produsul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— se obţine un produs medicamentos, cu acţiune anticanitică de repigmentare a părului albit în urma diferiţilor factori în principal, nefiziologici;

— produsul poate fi utilizat în tratamentul leucotrichiilor, a acromotrichiei carenţiale, al albinismului şi a caniţiei, apărute ca urmare a unor afecţiuni ce pot perturba melanogeneza;

— produsul se administrează tulburărilor de metabolism melaninic avînd cauze diferite (carenţe de cupru, tirozină), defecţiuni în sinteza tirozinei, insuficienţe de aport, carenţa vitaminelor melanostimulatoare, etc., înlăturînd astfel neajunsurile terapiei actuale traduse prin rezultate inconstante.


Cerere de brevet nr.: 124928
Data înregistrării: 6.10.86
Data publicării: 28.01.89
Int. Cl.[4]: A 61 K 9/20
A 61 K 21/245



Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Cluj
Titular: Întreprinderea de Medicamente „Terapia" Cluj.

# scurte comunicări

MARIAN TRIFAN

## Oxidarea antracenului cocsochimic cu soluții de acid azotic

În reacția de oxidare în fază lichidă a antracenului se folosesc, ca medii de reacție, în special soluții cu proprietăți polare.

În multe reacții de oxidare a antracenului cu oxigen, aer sau diferite soluții oxidante [1—7], s-a urmărit mărirea vitezei de reacție și îmbunătățirea calității produsului de reacție. Se știe, că în cazul unei conversii scăzute a antracenului, tehnologia de recuperare a acestuia (pentru recirculare) se complică. În astfel de situații, se preferă acele condiții de lucru care să evite acest inconvenient.

În lucrarea de față, se studiază oxidarea unor materii prime cu conținut variabil de antracen, cu soluții de acid azotic, și se urmărește conversia antracenului, randamentul de obținere a antrachinonei și calitatea acesteia.

Oxidarea antracenului s-a făcut la 100—110°C într-un reactor prevăzut cu agitare mecanică, refrigerent, termometru, pîlnie de picurare și sistem de încălzire.

Materia primă s-a dizolvat inițial în acid acetic de 96%, care solubilizează, la peste 60°C, atît antracenul cît și majoritatea impurităților prezente. Deoarece s-au folosit și diferite rapoarte molare acid acetic/materie primă s-a urmărit, în paralel, și influența dizolvantului asupra purității chinonei.

Oxidările s-au făcut cu soluții de acid azotic; timpul de reacție a fost de 7 h, din care circa două ore pentru definitivarea reacției.

În final, masa de reacție s-a răcit la 30—35°C și s-a filtrat; precipitatul (antrachinona brută) s-a spălat cu acid acetic, cu apă (80—90°C) și cu soluție de $Na_2CO_3$ 3% după care s-a recristalizat din acid acetic sau acid sulfuric conform procedurii descrise [2, 3].

Conversia antracenului s-a calculat pe baza rezultatelor obținute la analiza chimică a antracenului din materia primă și din produsul oxidat. Punctele de topire ale produsului de reacție s-au corelat cu analizele efectuate și, astfel, s-a putut estima calitatea antrachinonei.

Rezultatele obținute în reacția de oxidare a unor materii prime cu un conținut de 65, 89 și 95% de antracen cu soluție de 60% de acid azotic sînt prezentate în tabelul 1. Se constată că antracenul s-a transformat peste 98%, iar randamentul în chinonă are valori cuprinse între 80 și 94%; valorile mai mari corespund unei materii prime cu conținut mai ridicat de antracen.

Referitor la puritatea antrachinonei, se poate spune că, din materii prime sărace în antracen, se obține produs de calitate inferioară; se remarcă faptul că, odată cu creșterea raportului molar acid acetic/materie primă, crește și puritatea produsului brut, pentru că acidul acetic solubilizează majoritatea impurităților din materia primă sau formate în proces.

La rapoartele molare acid acetic/materie primă mai mari de 30/1, calitatea produsului nu crește simțitor, deci, acest raport poate fi considerat ca limită superioară, deoarece la valori mai mari sînt diferențe mici de calitate ce nu justifică consumul specific și energetic.

Ulterior, antrachinona s-a recristalizat din acid acetic; rezultatele prezentate în tabelul 1 arată că după recristalizare puritatea produsului crește cu circa 2—4 unități indiferent de materia primă de la care s-a pornit; diminuarea calității antrachinonei obținute din antracenul de 65% este cauzată, în primul rînd, de impuritățile din materia primă (fenantren, carbazol etc).

Corelînd randamentul în antrachinonă cu calitatea acesteia, se observă că, pentru materiile prime cu 89 și 95% antracen, rezultatele sînt comparabile; în asemenea condiții se preferă folosirea materiei prime cu 89% antracen, deoarece se obține mai economic. Rezultatele prezentate în tabelul 1 au stat la baza studiului de oxidare a antracenului de 89% cu soluții de 10, 40, 70, 80 și 95% de acid azotic; ca și în cazul anterior, s-au urmărit, în primul rînd, condițiile de conversie maximă a antracenului și influența acestora asupra calității antrachininei.

Determinările experimentale au condus la cîteva observații cu caracter tehnologic, care au implicații asupra reacției și a rezultatelor; s-a constatat o creștere a consumului de acid azotic atunci cînd alimentarea soluției se face cu viteze prea mari și discontinuu, cînd agentul oxidant nu se introduce în profunzimea masei de reacție (la baza reactorului) și cînd sistemul de agitare nu asigură un bun transfer termic și de masă.

La viteze mari și discontinue de alimentare a soluției de acid azotic sau la alimentare sub o slabă agitare și spre suprafața masei de reacție, se acumulează o cantitate mare de vapori nitroși, iar conversia antracenului se diminuează simțitor; se presupune că prin descompunerea rapidă a acidului azotic (la 100—110°C), o parte din oxigen părăsește masa de reacție, cu oxizii de azot formați, fără a participa la reacție.

Conversii mari ale antracenului s-au putut atinge cînd viteza de alimentare a soluției de acid azotic a fost de 0,44—4,4 kg/h.kg de materie primă; debitele mai mari corespund soluțiilor diluate de acid azotic.

Materia primă s-a dizolvat inițial în acid acetic 96% păstrîndu-se raportul molar acid/materie rpimă, de 30/1. Masa de reacție s-a prelucrat și analizat în condițiile descrise.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 2 din care se constată:

— conversia antracenului și randamentul în antrachinonă cresc cu mărirea concentrației agentului de oxidare;

— produsul brut de reacție conține 90—94% antrachinonă;

— purificarea produsului permite o creștere a purității antrachinonei cu circa 2—4 unități;

**Tabelul 1**

REZULTATELE OBȚINUTE LA OXIDAREA MATERIEI PRIME CU CONȚINUT VARIABIL DE ANTRACEN

| Conținut în antracen, % | Raport molar $CH_3COOH$/materie primă | Conversia antracenului, % | Randamentul în chinonă, % | Puritatea chinonei | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | brută, % | recristalizată, % |
| 65 | 15/1 | 98,9 | 80,7 | 77,9 | 84,3 |
| | 30/1 | 99,4 | 81,6 | 82,4 | 86,7 |
| | 50/1 | 99,0 | 82,0 | 85,9 | 88,5 |
| | 75/1 | 99,2 | 82,3 | 89,0 | 91,1 |
| 89 | 15/1 | 99,3 | 88,8 | 90,4 | 94,4 |
| | 30/1 | 99,5 | 88,3 | 92,0 | 96,6 |
| | 50/1 | 99,3 | 89,0 | 91,6 | 96,0 |
| | 75/1 | 99,5 | 89,7 | 93,8 | 97,1 |
| 95 | 15/1 | 99,2 | 91,0 | 91,7 | 96,6 |
| | 30/1 | 99,5 | 93,2 | 92,2 | 96,2 |
| | 50/1 | 99,6 | 93,8 | 93,4 | 96,4 |
| | 75/1 | 99,3 | 93,8 | 94,8 | 97,8 |

Dr. ing. MARIAN TRIFAN Institutul Politehnic,—București. Facultatea de Chimie Industrială.

**Tabelul 2**

REZULTATELE OBȚINUTE LA OXIDAREA ANTRACENULUI DE 89% CU SOLUȚII DE ACID AZOTIC

| Concentrația acidului azotic, % | Conversia antracenului, % | Randamentul în chinonă, % | Puritatea chinonei | |
|---|---|---|---|---|
| | | | brută, % | purificată, % |
| 10 | 97,8 | 88,5 | 89,4 | 93,1 |
| 40 | 98,4 | 88,8 | 91,6 | 96,3 |
| 70 | 99,6 | 90,3 | 91,8 | 96,3 |
| 80 | 99,4 | 89,9 | 92,1 | 96,4 |
| 95 | 99,8 | 90,4 | 94,2 | 97,7 |

— oxidarea cu soluție de 10% acid azotic asigură obținerea unei antrachinone de 90% cu un randament de 88—89%.

Studiul cu privire la oxidarea unor materii prime cu conținut variabil de antracen cu soluții de acid azotic demonstrează că, în acest proces, calitatea produsului de reacție depinde de puritatea materiei prime, de concentrația oxidantului și, în parte, de cantitatea de dizolvant (acid acetic).

În cazul respectării condițiilor de lucru și a parametrilor tehnologici, antracenul se convertește, după 7 h de reacție, în special la antrachinonă.

Procedeul permite folosirea unei materii prime cu conținut mai scăzut de antracen (89%) și se obține antrachinonă de 90—94%.


**Bibliografie**

1. • • • J. Chem. Tehnolog. Biotech., 32, nr. 6, 1982.
2. AVRAM, R. și TRIFAN, M., Rev. Chim. (București), 40, nr. 4, 1989, p. 301.
3. • • • Brevet U.R.S.S., 614086, 1976.
4. • • • Zh. Prikl. Khim., 53, nr. 8, 1980; CA, 93, 239081 j.
5. • • • Brevet S.U.A., 2685933, 1958.
6. • • • Brevet S.U.A., 2821534, 28.01. 1958, CA 52, 6409 b.
7. • • • Brevet englez, 8001693, 21.08.1980, Appl. 79/4863, 12.02.1979.



**Intrat în redacție: 20.XI.1989**



IOSIF LINGVAY, MARIANA LUNGU


# Studiul comportării anodice a titanului în soluții de clorură de sodiu

Studiul comportării anodice a titanului în diverse medii prezintă importanță teoretică și practică avîndu-se în vedere utilizarea acestui material atît la confecționarea de reactoare și subansamble în industria chimică, cît și drept suport pentru anozii insolubili în protecții catodice active [1]. De asemenea, sînt numeroase studii privind conversia fotoelectrochimică a energiei solare pe electrozi $Ti/TiO_2$ [2, 3].

Scopul acestei lucrări îl constituie studiul comportării anodice a titanului cu diverse impurități în soluții apoase cu 5—280 g/l NaCl.

## Partea experimentală

Au fost ridicate curbele anodice de polarizare în regim potențiostatic cu un potențiostat tip PS4 pe electrozi din titan de calități diferite, respectiv 1-Ti 99,9% cu 0,1% Al, 2-Ti-99,9% cu 0,1% Fe și 3-Ti-90% cu 5% V; 4,5% Al; 0,5% Si și urme de Fe; Mg și Mn, în soluții apoase de 5—280 g/l NaCl — de puritate p.a. Toate determinările au fost efectuate la 20 ± 3°C. Potențialele impuse de potențiostat au fost citite cu un voltmetru electronic de tip FERISOL — model A208, cu impedanță la intrare mai mare de 20 MΩ. Drept referință s-a utilizat electrodul saturat de calomel (ESC).

## Rezultate și discuții

Curbele de polarizație anodică pe electrozi de titan de 99,9% cu 0,1% Al pentru diverse concentrații sînt prezentate în figura 1, pentru Ti 99,9% cu 0,1% Fe în figura 2, iar pentru Ti 90% cu 5% V; 4% Al; 0,5% Si și urme de Fe, Mg, Mn, în figura 3. Din alura acestor curbe se disting patru domenii de potențial cu fenomenologie diferită. Astfel, în jurul potențialului de + $1V_{ESC}$ demarează un prim proces de formare a $TiO_2$ după reacția (1):

$$Ti + 2H_2O \rightleftarrows TiO_2 + 4H^+ + 4e^- \quad (1)$$

Acest proces apare tipic pe electrozii din Ti 99,9% cu 0,1% Fe la toate concentrațiile de NaCl (fig. 1). Procesul este mai puțin pronunțat pe electrozi de Ti 99,9% cu 0,1% Al la concentrație foarte mică de NaCl 5 g/l (fig. 2) și la electrozi de Ti 90% cu 5% V; 4% Al; 0,5% Si și urme de Fe, Mg, Mn la concentrații mici de NaCl 5 și 20 g/l (fig. 3). Procesul de formare a $TiO_2$ demarează după o lege tipică Tafei avînd coeficientul $b = 0{,}18$ V/decadă pentru Ti ușor impurificat cu Fe, respectiv 0,33

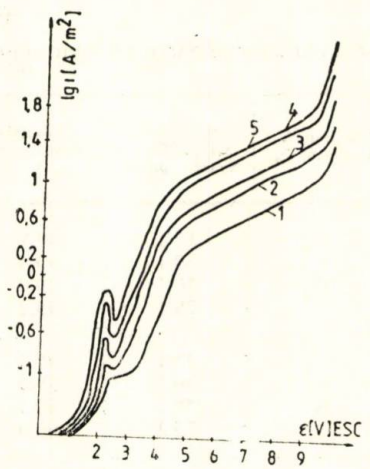



Fig. 1. Curbele de polarizație anodică pe electrozi de titan 99,9% cu 0,1% Al în soluții de:
1) 5 g/l; 2) 20 g/l; 3) 40 g/l; 4) 80 g/l; 5) 280 g/l NaCl

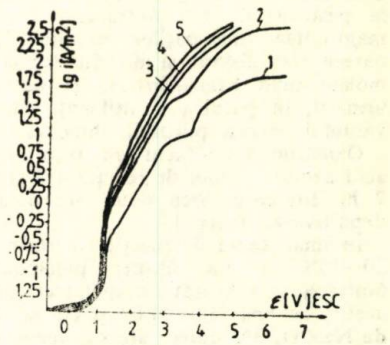



Fig. 2. Curbele de polarizație anodică pe electrozi de titan 99,9% cu 0,1% Fe în soluții de:
1) 5g/l; 2) 20 g/l; 3) 40 g/l; 4) 80 g/l; 5) 280 g/l NaCl

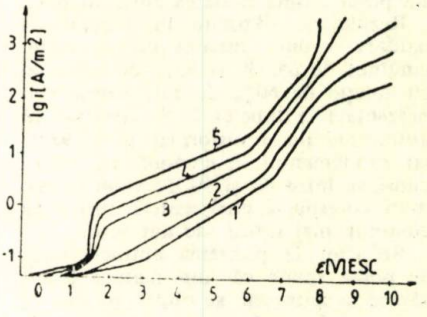



Fig. 3. Curbele de polarizație anodică pe electrozi din titan 90%, 5% V, 4% Al, 0,5% Si și urme de Fe, Mg, Mn în soluții de:
1) 5 g/l; 2) 20 g/l; 3) 40 g/l; 4) 80 g/l; 5) 280 g/l NaCl


Dr. ing. IOSIF LINGVAY și ing. MARIANA LUNGU, Institutul de Cercetare și Inginerie Tehnologică pentru Electrotehnică — București.

V/decadă, pentru ceilalți doi electrozi studiați. Diferențierile se explică prin structura diferită a filmelor de $TiO_2$ formate. De remarcat este faptul că oxidul cel mai compact se formează pe electrozi cu Ti 99,9% cu 0,1 Al, în special la concentrații de NaCl mai mari de 20 g/l. În al doilea domeniu, respectiv între 2 și 4 $V_{ESC}$, procesul principal constă în descărcarea ionilor $OH^-$, adsorbția $O_2$, respectiv desorbția-degajarea de oxigen. Procesul este guvernat tot de legea lui Tafel, avînd coeficientul $b = 1$ V/decadă pentru electrozii din Ti cu puritate ridicată (99,9%), respectiv 3V/decadă pe Ti relativ impur (90%). Aceste valori ridicate ale pantei Tafel se explică printr-o conducție electrică redusă a filmului de $TiO_2$ format, ceea ce conduce la o frînare accentuată a procesului global de transfer de sarcină.

La tensiuni suficient de pozitive, respectiv mai mari, de +4 $V_{ESC}$, desorbția oxigenului face posibilă demararea procesului următor, respectiv descărcarea clorului pe $TiO_2$ format în prima etapă.

Supratensiunea ridicată la descărcarea clorului pe electrozi cu peliculă de oxid și pe oxizi sinterizați a fost pusă în evidență în mai multe lucrări [4, 5] și se datorează gradului de acoperire ridicat a suprafeței electrodului cu oxigen ($O = 0,9 \div 0,95$) grad de acoperire ce depinde atît de potențialul de electrod cît și de *p*H-ul soluției.

La tensiuni foarte pozitive respectiv peste 8 $V_{ESC}$ are loc distrugerea filmului de $TiO_2$ prezent inițial probabil prin formarea într-o primă etapă a $TiCl_4$, care trecînd în soluție hidrolizează în $TiO_2$, lucru ce se observă experimental, respectiv formarea de precipitat alb în jurul anodului. Se consideră că distrugerea filmului de $TiO_2$ format în prima etapă are loc după următorul mecanism:

$$Cl^- - e^- \rightarrow Cl^\circ \quad (2)$$

$$TiO_2 + 4Cl^\circ \rightarrow TiO_2 \ldots 4Cl_{ads} \quad (3)$$

$$TiO_2 \ldots 4Cl_{ads} \rightarrow TiCl_4 + O_2 \quad (4)$$

urmat de reacția de hidroliză a $TiCl_4$ în soluția din jurul anodului:

$$TiCl_4 + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4HCl \quad (5)$$

Desigur, este posibil ca în prima etapă $Cl^-$ din soluție să fie adsorbit pe suprafața acoperită cu $TiO_2$:

$$TiO_2 + 4Cl^- \rightarrow TiO_2 \ldots 4Cl^-_{ads} \quad (6)$$

urmată de transferul de sarcină:

$$TiO_2 \ldots 4Cl^-_{ads} + 4e^- \rightarrow TiO_2 \ldots \ldots 4Cl_{ads} \quad (7)$$

urmată de reacțiile (4) și (5), sau direct:

$$TiO_2 \ldots 4Cl^-_{ads} + 4e^- \rightarrow TiCl_4 + O_2 \quad (8)$$

urmată de reacția (5).

Desigur, calea de mecanism urmată de proces este determinată de structura filmului de $TiO_2$ (compoziția electrodului) care poate să aibă o afinitate diferită la adsorbția $Cl^\circ$ sau $Cl^-$, respectiv de concentrația de $Cl^-$ din soluție. Astfel se explică alura diferită a curbelor de polarizare la potențiale foarte pozitive.

Pe suprafața electrodului astfel curățată de filmul de $TiO_2$ format în prima etapă are loc simultan descărcarea $OH^-$, cu degajarea de oxigen, și a $Cl^-$, cu formare de $TiCl_4$, care se hidrolizează în jurul anodului după reacția (5).

## Concluzii

A fost studiată potențiostatic comportarea anodică a unor electrozi confecționați din titan de diferite compoziții (purități) în soluții de NaCl 5—280 g/l. Din analizarea rezultatelor experimentale se desprind următoarele concluzii:

— în domeniul tensiunilor anodice studiate ($0 \div 10$ $V_{ESC}$) pe electrozi de titan au loc patru fenomene distincte, respectiv formare de $TiO_2$ superficial ($1-1,5$ $V_{ESC}$), descărcarea ionilor $OH^-$, respectiv adsorbție și desorbție, degajare de oxigen ($2-6$ $V_{ESC}$), descărcarea ionilor $Cl^-$ ($5-8$ $V_{ESC}$) și distrugerea filmului de $TiO_2$ format în prima etapă, respectiv degajare de $O_2$ și descărcare de $Cl^-$, cu formare și hidroliză de $TiCl_4$, cu precipitare de $TiO_2$ și acidularea spațiului anodic cu HCl;

— panta Tafel pentru formarea de $TiO_2$ peliculă este de 0,18 V/decadă pe Ti 99,9% cu 0,1% Fe și 0,33 V/decadă pe Ti 99,9% cu 0,1 Al, iar pe Ti 90% cu 5% V, 4% Al, 0,5% Si și urme de Fe, Mg, Mn este puternic influențat de concentrația de NaCl din soluție;

— panta Tafel pentru descărcarea ionilor $OH^-$ este de 1 V/decadă pe electrozi de Ti 99,9% și între 2,33 și 3,4 V/decadă în funcție de concentrația soluției NaCl pe electrozi de Ti 90% studiate.

**Bibliografie**


1. WARNE, M. A. și HAYFIELD, P. C. S. Materials Performance, 15, nr. 3, 1976, p. 39.
2. GURUSWAMY, V. și BOCKRIS, J. O'M. Solar Energy Mater, 1, 1979 p. 441.
3. GURUSWAMY, V., KEILLOR, P., CAMPBELL, G. L. și BOCKRIS, J. O'M., Solar Energy Mater, 4, 1980, p. 11.
4. LLOPIS, J. și VAZQUEZ, M., Electrochim. Acta, 8, 1964, p. 163.
5. LINGVAY, I., GALASIU, I. și GALASIU, R. Rev. Roumaine de Chimie — în curs de apariție.



Intrat în redacție: 27.V.1989

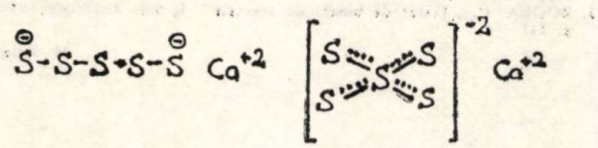
# BIOTEHNOLOGIE

## III. Biogeneza

Necesitatea edificării rapide a unor sisteme economice de mare eficienţă a influenţat în mod hotărîtor dezvoltarea ştiinţei şi tehnicii determinînd evenimente cu adevărat revoluţionare. Această necesitate este cea care a promovat dezvoltarea biotehnologiilor şi le-a impus ca pe un factor economic reformator. O asemenea situaţie reprezintă, incontestabil, o manifestare de progres. Să nu se uite. Prima. Continuînd numai în acest fel, cea de-a doua manifestare de progres nu va mai apare. Factorul economic riscă să devină prohibitiv. Există un pericol. Dezvoltarea biotehnologiilor riscă să elimine biotehnologia. Din această perspectivă, considerarea atentă a unor aspecte legate de biogeneză, în special cele informaţionale (adică, în principal, legate de cunoaşterea teoretică a proceselor, la nivelul descifrării principiilor fundamentale ale biogenezei) constituie singura cale autentică de continuare a revoluţiei produse de biotehnologie în economia mondială. Pornind de la această necesitate, este imperios necesară observarea felului în care acţionează anumite principii de edificare a biosistemelor, chiar şi admiţînd riscul unor anumite greşeli de interpretare. Se admite faptul că structura biosistemelor se întemeiază pe exploatarea elementelor uşoare (şi datele generale ale compoziţiei pledează energic în acest sens). Aceasta este o constatare. Aceasta este evidenţa. Dar se pune întrebarea dacă ne aflăm în faţa unei opţiuni definitive sau a unei soluţii de moment. Viitorul biosistemelor este exploatarea, în continuare, numai a acestei categorii de elemente sau este vorba, uneori, de începutul exploatării elementelor şi care nu putea începe decît cu cele mai simple (a se citi mai uşoare) ? Dacă are să fie admisă ca lege fundamentală a vieţii evoluţia, atunci va trebui să se admită că etapa actuală a exploatării elementare uşoare este cea iniţială, şi că viitorul vieţii îl reprezintă mersul biosistemelor către integrarea tot mai pronunţată a elementelor grele în structura materială a biosistemelor. Aceasta ar aduce pentru biogeneză, ca element caracteristic, faptul că decurge prin valorificarea principiului amplificării complexităţii (în esenţă a creşterii potenţialului informaţional al biosistemelor). Biogeneza este procesul amplificării continue a complexităţii de structurare a biosistemelor. Acest arbitru al evoluţiei biosistemelor, care este complexitatea, nu poate acţiona numai asupra structurilor organice, acţiunea sa trebuie să cuprindă cu necesitate şi complexitatea structurală a elementelor minerale (tradusă prin înglobarea elementelor grele în structurile proprii biosistemelor). Ar mai fi de observat faptul că însăşi această înglobare nu se poate produce fără creşterea potenţialului informaţional (cognitiv) al biosistemelor. Biosistemele simple „ignorante" nu pot utiliza structuri ale unor elemente complicate „instruite". Biosistemele care nu „înţeleg" subtilităţile structurilor atomice ale elementelor multicomponente (ca particule nucleare şi personalităţii electronice — căci nu toţi electronii au aceeaşi poziţie) nici nu le pot folosi sau le folosesc într-un mod rudimentar, inadecvat (fără a le putea exploata marile posibilităţi chimice). Din perspectiva celor afirmate ar fi interesantă compararea a două situaţii: una referitoare la elementele unei subgrupe principale şi a doua referitoare la elementele unei subgrupe secundare. Ambele situaţii se caracterizează prin existenţa unor secţiuni de biocompetenţă în respectivele subgrupe considerate. Aceste secţiuni de biocompetenţă reprezintă linii de separaţie (sub raportul rolului fiziologic) între elementele unei anumite subgrupe, considerînd cazul metalelor alcaline, care constituie în chimia minerală un exemplu de omogenitate şi se observă că după primele 2 elemente (Li, Na) survine o asemenea linie separatoare, în sensul că celelalte (K, Cs, Rb şi, împreună cu ele, şi $NH_4$) au o comportare absolut inversă faţă de primele două, din punctul de vedere al poziţiei faţă de unitatea morfo-funcţională a lumii vii - celula. În timp ce $Na^+$ este elementul caracteristic mediului extracelular (şi este pompat în spaţiile extracelulare cu multă cheltuială de energie), $K^+$, din contră, este puternic reţinut în celule unde se găsesc concentraţii ridicate (acumularea lui se face, de asemenea, cu o mare cheltuială de energie, iar difuziunea sa către exterior este energic interzisă). Interesant rămîne, în acest caz, faptul că sistemele celulare tind să accepte substituirea $K^+$ prin $Cs^+$ sau $Rb^+$. Este drept că fenomenul are loc în condiţii grele (absenţa $K^+$) şi în virtutea analogiei chimice analitice, dar faptul nu este însoţit de fenomene toxice. În acest fel, calea sistemului celular pentru folosirea elementelor mai grele, în această grupă, nu este exclusă. Din contră, aşa cum proba substituţiei a dovedit-o, evoluţia poate merge pe această linie în mod nestingherit. Formarea (biogeneza) viitoarelor sisteme celulare poate fi angajată, în această situaţie, pe calea folosirii elementelor mai grele. Cazul metalelor alcaline a constituit un exemplu în care exploatarea elementelor grele ca participanţi la structura biosistemelor a putut fi exploatată practic în mod nelimitat. O situaţie oarecum similară, dar în sens invers (adică limitativ), se întîlneşte în subgrupa a 6-a secundară a sistemului periodic. Elementul greu component al biosistemelor este Mo. El dezvoltă (în sensul exploatării biochimice) unele proprietăţi ale omologului inferior (Cr). Este vorba de proprietăţile redox, manifestate în mod general prin posibilitatea de a manifesta mai multe trepte de valenţă. Aceste trăsături ale Cr, precum şi posibilitatea formării heteropolicomplecşilor, este tocmai direcţia în care Mo îşi dezvoltă competenţele biochimice. Este vorba de participarea Mo, ca parte prostetică, la structura unor proteine din categoria feredoxinelor, xantinoxidazelor etc. Inutil să se mai insiste asupra importanţei capitale pe care asemenea proteine o au pentru existenţa biosistemelor. În fine, esenţială pentru problema urmărită este o altă latură a fenomenului. Dacă se va face o sumară observaţie asupra tabelului periodic al elementelor (forma desfăşurată, cu seriile intercalate între seriile *s* şi *p*) se va constata că pentru cele 3 perioade mari care conţin serii *d* (respectiv a IV-a, a V-a şi a VI-a) există o regulă generală, şi anume: deşi în ansamblu subgrupele (sec) prezintă un caracter analitic similar al elementelor, se constată totuşi o diferenţă relativ pronunţată între elementele perioadei a IV-a şi cele ale perioadei a V-a în timp ce între elementele corespunzătoare (ca apartenenţă la subgrupă) ale perioadelor a V-a şi a VI-a există asemănări analitice aşa de pronunţate încît separarea perechilor de elemente (în natură, evident în cea înanimată) a fost dificilă. Exemplele Zr/Hf, Nb/Ta, Mo/W etc. reprezintă o bună ilustrare a celor afirmate anterior. Se poate vorbi, pentru sistemul periodic, de o adevărată centură de „fraţi siamezi" formată din elementele perioadelor V şi VI. În flagrantă contradicţie cu această mare asemănare a proprietăţilor lor chimice, ca participanţi la această centură de analogie, Mo şi W sînt separaţi totuşi foarte net de preferinţele biosistemelor, folosirea W în locul Mo nefiind practicată în sinteza proteinelor amintite. Se manifestă în această situaţie o evidentă secţiune de biocompetenţă, secţionarea şirului analitic de elemente (Cr, Mo, W) între Mo şi W, fiind în această situaţie contrară posibilităţii biosistemelor de a avansa către folosirea elementului mai greu. Ideea că acest fenomen ar fi consecinţa atingerii momentane a limitei superioare de utilizare a elementului greu de către biosistem pare plauzibilă sub un singur aspect: perioada a IV-a este amplu exploatată de edificarea biosistemelor (curios! actualmente Cr nu are nici pe departe importanţa Mo, iar despre xantinoxidază cu Cr, de asemenea, nu există semnalări) în timp ce din perioada a V-a, doar Mo şi I constituie situaţii notorii de exploatări în componenţa biosistemelor. Ar mai fi de observat (şi poate acest fapt ar fi semnificativ pentru a putea înţelege sensul prezenţei acestei secţiuni de biocompetenţă) că pentru cele două „vîrfuri de atac", Mo şi I, există şi o anumită diferenţă. În cazul I, se constată că nu se poate vorbi decît în mod limitat de o secţiune de biocompetenţă. Mai precis vorbind, există derivaţi ioduraţi ai tirozinei în corali şi alge. Uneori, şi adesea înlocuind-o „fără discernămînt", apar şi derivaţii bromuraţi analogi ca şi cum biosistemul nu ar „vedea" diferenţa analitică dintre Br şi I şi nu ar acţiona decît după criteriul unei observaţii superficiale. La acest nivel, capacităţile cognitive ale biosistemului pot fi cu adevărat reduse, astfel încît, la acest potenţial informaţional, diferenţa nu se percepe, nu se exploatează şi, prin urmare, secţiunea de biocompetenţă nu apare. Într-o etapă ulterioară de evoluţie, la un potenţial informaţional superior (proporţional cu poziţia taxonomică) apare posibilitatea valorificării diferenţelor analitice dintre cei 2 halogeni şi, odată cu ea, şi secţiunea de biocompetenţă. Este vorba de hormonul tiroidian, derivat dovedit al tiro-

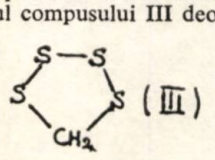
zinelor iodurate [1]. Nu se pune problema, din punctul de vedere al biosistemelor, să se mai folosească derivaţii bromuraţi corespunzători. Ar mai fi de făcut remarca (poate nu lipsită de interes) că în cazul Mo este evidentă utilizarea sa ca element foarte important pentru desfăşurarea (dirijarea) unui fenomen redox. Acest fapt, el însuşi, este suficient pentru a limita căutarea unui înlocuitor mai greu (ştiut fiind că, în mod categoric, comportarea redox a W nu ar mai fi fost cea compatibilă procesului catalizat). În acest sens, o valoare de model ar avea o întrebuinţare concomitentă a Mo şi W în compoziţia reactivului Folin-Circâlteu) din cadrul dozării proteinelor prin metoda Lowry [2]. Există suficiente situaţii în care biosistemele fac eforturi deosebite pentru încorporarea în structura lor a elementelor grele, exploatînd „cu disperare" analogiile analitice printr-un efort remarcabil de aplicare a principiului biomimetismului. Ele îşi însuşesc punctul de vedere al unor binecunoscute realităţi existente în chimia minerală şi ilustrate de mineralogie. S-ar putea spune că, din punctul de vedere al folosirii structurale a elementelor, biosistemele se comportă ca minereuri vii. Ceea ce constituie regulă în mineralogie, uneori (aşa este prudent să se spună) se regăseşte în datele cantitative de structură a sistemelor vii. Un asemenea exemplu este al sulfului, compus de o enormă importanţă pentru biogeneza sistemelor vii. În privinţa lui, se pot spune foarte multe lucruri interesante, chimia minerală a sulfului este departe de a fi un capitol epuizat. Unele domenii rămîn şi astăzi deosebit de atractive şi, indiscutabil, vor rămîne aşa multă vreme. Interesul acesta izvorăşte (în afara pasiunii pentru chimie, care oricum este de natură să conducă la rezultate de o mare frumuseţe intelectuală), dintr-un sens informaţional al proprietăţilor sale chimice. Sulful manifestă, ca şi carbonul, tendinţe pentru formarea de structuri complicate de autoasociere, uneori (dar nu întotdeauna, şi de aceea procesul este şi mai preţios) prin polimerizări sau, mai exact, prin poliparticipări.

Atunci cînd poliparticiparea sulfului la realizarea unei structuri chimice este neechivalentă (diferiţii atomi avînd statuturi valenţiale diferite) apar posibilităţi informaţionale deosebite. Din domeniul chimiei minerale ar fi ilustrative următoarele exemple: formarea polisulfurilor (liniare), formarea tiosulfaţilor (în sensul de sulfuri duble cum ar fi o sulfură alcalină şi o sulfură a unui metal greu) sau formarea acizilor politionici în licoarea lui Wackenroder (cînd în locul unui singur tip de produse de reacţie: S şi $H_2O$, apare o întreagă clasă de compuşi „polimer" analogi; în cadrul formării lor se distribuie cel puţin două tendinţe de reacţie). În fine, ca o ilustrare a complexităţii situaţiei (şi implicit, în mod general, a posibilităţilor biogene de exploatare a ei) apare şi problema intersecţiei unora dintre domeniile chimiei sulfului prin anumite posibilităţi de izomerie încă insuficient exploatate cel puţin din punct de vedere biochimic. Iată o pereche de asemenea izomeri:



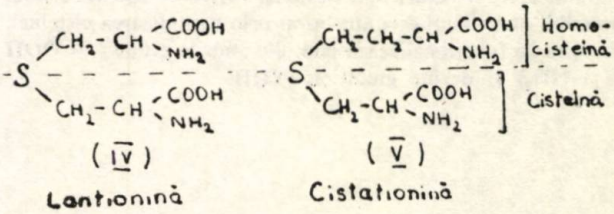
(I) (II)

Pentasulfura de calciu se formează preferenţial la fierberea S cu $Ca(OH)_2$ (în cazul NaOH se formează, de asemenea, preferenţial, $Na_2S_4$). Este greu de spus care dintre cele două structuri ar fi mai îndreptăţite să se formeze în condiţiile de reacţie căci dacă este adevărat că se porneşte de la catene de sulf, nu este mai puţin adevărat că în reacţie apar şi ioni $S_2O_3^{-2}$ (ceea ce confirmă şi existenţa unui alt sens de reacţie: coordinarea la sulf a O şi apoi, după epuizarea O, a altor atomi de sulf, astfel încît limita superioară a procesului poate fi, la un moment dat, formarea structurii II). În treacăt fie spus, structurile polisulfhidrice nu sînt cu totul refuzate în natură. Este cazul compusului III deosebit de interesant:



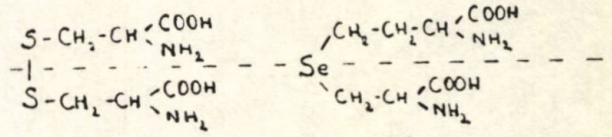
(III)

prin aceea că: *a)* este un derivat evident al $H_2S_4$; *b)* este un derivat al $CH_2O$; *c)* are un miros deosebit de caracteristic (mirosul de ciuperci) şi *d)* apare în ciuperci (acestea fiind plante inferioare, lipsite de clorofilă, şi, în general, saprofite, practică un metabolism cu posibilităţi mai restrînse şi, din acest motiv, cu posibilităţi informaţionale mai modeste — de altfel în acord cu poziţia lor taxonomică mai modestă). În concluzie, nu se poate vorbi de biosisteme cu excluderea sulfului ca partener cu mari resurse informaţionale. Desigur, dezvoltarea în adîncime a subiectului ar fi de mare interes. Pentru moment, revenind la problema în discuţie, se observă un fapt interesant pentru tendinţele biosistemelor de a valorifica elementele în raport cu complexitatea lor structurală. Examinînd elementele grupei a VI-a principală, se observă o diferenţă mare între O şi S (nu surprinde faptul, oxigenul este „viceregele" electronegativităţii, catene de oxigen mai lungi de 3 sau 4 atomi, în momentul de faţă nu se admit ca posibile). Oxigenul de departe depăşeşte sulful ca participant cantitativ la structura biosistemelor. Există situaţii în care statutul „respirator" al oxigenului se regăseşte şi la sulf (dar este vorba de condiţiuni cu totul speciale). Oricum, sulful este un component caracteristic al materiei vii şi se poate spune chiar un component major. O secţiune de biocompetenţă între S şi Se ar putea să pară probabilă celor mai grăbiţi în temeiul unor observaţii mai puţin atente asupra distribuţiei Se în natură şi, de asemenea, asupra legilor biosistemelor. Se observă (este o realitate mineralogică) şi încă de mult, că Se este un însoţitor modest (sub raport cantitativ) dar devotat (insistent) al sulfului în numeroase minereuri (pirită, calcopirită, blendă). Această situaţie a condus, pe de o parte, la izolarea Se din aceste minereuri, iar pe de altă parte, la ideea „teoretică" a rolului de însoţitor pe care Se ar trebui să-l joace pentru S în structura biosistemelor. Nesprijinită pe data de compoziţie, la început, această idee a fost o manifestare de raţionament rezultat din concepţia de periodicitate. Realitatea a demonstrat faptul că absenţa Se (din corpul uman de exemplu) conduce la disfuncţii foarte grave. În acest fel, s-a observat că biosistemele au în procesele biogenetice o concepţie structurală care include şi noţiuni de periodicitate. Este un anumit act de biomimetism structural. Minereurile de sulf conţin urme de Se. Biosistemele conţin, alături de sulf, şi urme de Se. Uneori Se înlocuieşte S, alteori însă îndeplineşte funcţiuni absolut caracteristice (dar tot legate de metabolismul S) şi, ceea ce este mai important, Se are o acceptare foarte caracteristică în biosisteme. După el apare secţiunea de biocompetenţă. Să examinăm aceste fapte de mare interes biogenetic. Există situaţii în care Se înlocuieşte S care aşa cum s-ar întîmpla într-un minereu în care acţionează legea substituţiei izomorfe, în virtutea asemănării fizice.




(IV) (V)

Lantionină Cistationină

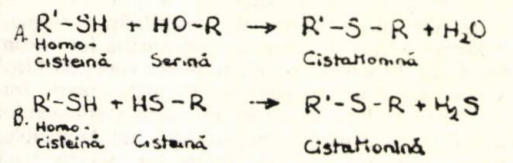


(VI) (VII)

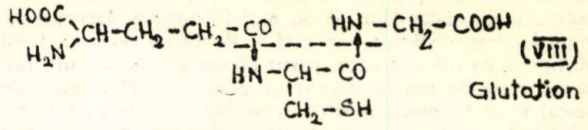
Cistină Selenocistationină

Acesta este cazul compusului (VII), selenocistationina, care diferă de compusul (V) prin înlocuirea atomului de S prin Se. Compuşiii (V) şi (VII) se formează din 2 aminoacizi omologi: cisteina şi homocisteina, după un mecanism mai general care conduce şi la formarea compusului (IV), lantionina. Formarea acestor compuşi, (IV) şi (V), care sînt

nişte sulfuri cu formule generale $R_2S$ şi, respectiv, R—S—R' poate decurge teoretic după două mecanisme: A şi B redate în schemele următoare:




Nici unul dintre cele 2 mecanisme nu poate fi privit ca exclusiv posibil. Ar fi de spus, în favoarea mecanismului A, că ar fi mai economic deoarece nu introduce sulf într-o etapă (sinteza cistenei) pentru a-l elimina în cea următoare (sinteza cistationinei). În favoarea mecanismului B ar putea exista desigur argumente, dar există şi un contraargument major: desfăşurarea nedorită a unui proces secundar foarte probabil: dimerizarea reducătoare. Să reţinem că tocmai printr-un asemenea proces se formează compusul (VI), cistina. Procesul are o mare importanţă, face obiectul activităţii unui sistem enzimatic a cărui evoluţie conduce chiar la un altul, capital (legat de existenţa glutationului), dar se poate desfăşura şi abiogen (situaţia este generală) şi această reactivitate are atestări evidente şi în chimia minerală (piritele, derivaţi ai $H_2S_2$). Se remarcă (în treacăt) faptul că cei doi compuşi simetrici, lantionina (IV) şi cistina (VI), sînt expresia folosirii unuia şi aceluiaşi element structural — cistina — în două moduri total diferite: prin ignorarea (lantionina) sau prin considerarea (cisteina) posibilităţilor redox ale sulfului. Nu este întîmplător cazul sintezei selenocistationinei. Aceasta apare în protidele din grîu şi în frunzele de *Astragalus pectinatus* crescute în soluri cu conţinut ridicat de Se [3] dar nu mai sărace în sulf. De asemenea, se mai formează cistationină şi în seminţe de Vicia (măzăriche). Structura selenocistationinei (ca şi cistationinei şi lantioninei de altfel) exclude un rol redox al acestora. Se participă ca element pasiv la aceste structuri. Biogenetic, rolul său este redus la o participare strict substitutivă. El înlocuieşte „accidental" sulful în virtutea unei „confuzii tolerate" şi fără nici o legătură cu individualitatea sa chimică. Aici acţionează nu în nume propriu ci în virtutea numelui său de familie. Aceasta reprezintă tentativa biogenetică nespecifică de încorporare a omologului mai greu al S în structura biosistemului. Acest fenomen este caracteristic situaţiei de început a evoluţiei biosistemelor. Odată cu evoluţia metabolismului redox al sulfului apar structuri mai rafinate. Sistemul cisteină-cistină accesibil hazardului este ameliorat prin peptidizarea cisteinei. Aceasta îşi funcţionalizează peptidic ambele grupe (—COOH şi $-NH_2$) şi devine glutation (VIII).




În acest fel, se realizează o nouă formă a procesului general:

$$2R-SH \rightleftarrows R-S-S-R + 2H$$

Tocmai odată cu trecerea la acest proces redox apare şi participarea specializată a Se la metabolismul sulfului. Este vorba de enzima specifică a formării formei oxidate a glutationului, glutation peroxidaza în a cărei parte prostetică se cuprind 4 atomi Se/mol de enzimă. În fine, aparte de aceste aspecte concrete, este bine cunoscut în terapeutică faptul că organismele tinere suportă greu Se, manifestînd chiar simptome de toxicitate, în timp ce organismele mature nu numai că îl suportă fără efort, dar, ceva mai mult, îl şi reclamă pentru o dezvoltare normală. Acest fapt este concordant cu creşterea puterii informaţionale a biosistemelor cu vîrsta. Odată cu această creştere apare şi posibilitatea încorporării în structurile proprii a elementului greu (a cărui complexitate şi mai ales al cărui rol activ ele îl pot stăpîni) Astfel, deşi întîrziată de poziţia taxonomică şi, mai ales, de potenţialul informaţional, în grupa a VI-a, după Se se instalează secţiunea de biocompetenţă. Telurul, care apare mult mai rar decît Se în natură, şi diferă chimic de acesta ($H_2SeO_4$ seamănă cu $H_2SO_4$, $H_6TeO_6$ diferă de $H_2SO_4$), nu se regăseşte în procesul biogenezei sistemelor vii. Interesant că la nivelul secţiunii de biocompetenţă este şi graniţa dintre zonele de coordinaţie: Se este în zona cifrei 4, Te în zona cifrei 6 (este vorba despre numerele de coordinaţie maximă faţă de oxigen, ale elementelor din grupele principale). În sfîrşit, considerarea din punct de vedere biogenetic a elementelor subgrupei a V-a principală conduce la un tablou foarte îndeaproape înrudit cu cel constatat în grupa a VI-a. Aşa cum în grupa a VI-a era foarte important şi cu o mare preponderenţă cantitativă primul element, O, în grupa a V-a, această poziţie o are N. La o distanţă comparabilă între O şi S pentru grupa a VI-a, este în grupa a V-a perechea N—P separată printr-un spaţiu compoziţional comparabil. După cum se dovedeşte foarte asemănător cu S elementul următor, Se, tot astfel şi As se manifestă ca similar cu P. Majoritatea observaţiilor valabile pentru Se în raport cu S sînt valabile şi pentru As în raport cu P. În fine, cum între Se şi Te apare o secţiune de biocompetenţă, tot astfel între As şi Sb apare o asemenea secţiune (şi aceasta dublată de graniţa zonei de coordinaţie, aşa cum s-a arătat în cazul Se—Te).

**Bibliografie**

1. BODEA, C., „Tratat de biochimie vegetală", I, Ed. Academiei, 1964, p. 243.
2. LOWRY, O. R., ROSENBROUGH, N. J. şi FARR, A. L., J. Biol. Chem., 193, 1951, p. 265.
3. BODEA C. „Tratat de biochimie vegetală" I, Ed. Academiei 1964, p. 241.

M. Zamfir

# noutăţi pe meridiane

## •cooperare-dezvoltare

### Importul de uree al Franţei

Importul de uree al Franţei a crescut în anul 1989 cu 53% faţă de anul 1988. Importul din principalele ţări furnizoare a crescut mult faţă de anul anterior după cum se vede în tabelul 1.

**Tabelul 1**

IMPORTUL DE UREE AL FRANŢEI, mii t

| Ţara furnizoare | 1987 | 1988 | 1989 |
|---|---|---|---|
| Total, din care: | 608 | 456 | 699 |
| Belgia-Luxemburg | 59 | 47 | 54 |
| Olanda | 128 | 101 | 128 |
| Irlanda | 45 | 44 | 55 |
| Turcia | 14 | 28 | 12 |
| Uniunea Sovietică | 24 | 20 | 30 |
| Nigeria | 15 | 39 | 90 |
| Emiratele Arabe Unite | — | 46 | 14 |
| Trinidad | 34 | 40 | 49 |
| Irak | — | 1 | 54 |

Olanda rămîne principalul furnizor de uree al Franţei. Urmează Nigeria, care a exportat cu 51 000 t mai mult în 1989 faţă de 1988, iar U.R.S.S., cu 10 000 t mai mult. Irak, care a expediat în Franţa numai 1 000 t în 1988, a mărit această cantitate pînă la 54 000 t în 1989. Această creştere a exportului din Irak se datorează încetării ostilităţilor din Golf la mijlocul anului 1988.

Nitrogen, nr. 184, 1990, p. 8.

L.P.

### Situaţia îngrăşămintelor cu azot în Statele Unite

În anul 1988/89, cererea de îngrăşăminte cu azot din Statele Unite a crescut numai cu 1%, iar stocul a fost sub nivelul record de la sfîrşitul lunii iulie 1988.

Începutul lent al sezonului 1989/90, în urma situaţiei din anul 1988/89, s-a reflectat în profitabilitatea producătorilor. De exemplu, la începutul lunii septembrie 1989, First Mississippi a raportat o scădere a veniturilor brute în operaţiunile sale cu îngrăşăminte, de 1,5 mil. $. Aceste rezultate s-au datorat scăderii preţurilor la uree şi amoniac precum şi opririlor temporare din funcţiune a instalaţiilor de amoniac de la Donaldsonville, Louisiana. În a doua jumătate a anului 1989, pierderile au crescut la 3,3 mil. $, în comparaţie cu un profit de 2,8 mil. $, în a doua jumătate a anului 1988. Deşi alte firme au rămas profitabile în ciuda scăderii preţurilor, situaţia generală din ultimul an a influenţat industria acestora şi mulţi producători au căutat o ieşire din acest domeniu. În decembrie 1989, Freeport Mc Mo Ran Resource Partners (FMRP) a anunţat o restructurare importantă a activităţilor, fiind inclusă vînzarea multor instalaţii de producere a îngrăşămintelor sale cu azot. Compania a raportat un venit net de 133 mil. $ în 1989, în comparaţie cu 207 mil. $ în 1988, reflectînd cîştiguri scăzute în 1989 în domeniul îngrăşămintelor datorită preţurilor scăzute şi a costurilor mari ale acestora. Vînzările cuprind instalaţiile de la Verdigris, Oklahoma şi Blytheville, Arkansas, care, împreună, produceau 2,3 mil. t în 1988 şi 1,7 mil. t în primele nouă luni din 1989. Compania îşi va concentra atenţia în dezvoltarea industriei sulfului şi a îngrăşămintelor cu fosfor.

Instalaţia de amoniac de la Faustina, Louisiana a fost reţinută pentru operaţiunile în domeniul îngrăşămintelor cu fosfor.

Pe de altă parte, firma Fertilizer Industries Incorporated îşi începe activitatea în acest domeniu achiziţionînd instalaţii de îngrăşăminte prin toată ţara. Printre acestea sînt incluse mai multe instalaţii ale firmei Nitrex. Aceste achiziţionări au contribuit la mărirea participării firmei Fertilizer Industries la capacitatea de producţie totală de îngrăşăminte cu azot a S.U.A. (19% uree, 14% amoniac, 36% UAN soluţie). În ultimii ani, în S.U.A., s-a remarcat o descreştere a stocurilor terenurilor arabile. De exemplu, stocurile cerealelor au scăzut de la 204 mil. t în 1986/87, la 170 mil. t în anul următor şi pînă la 86 mil. t la sfîrşitul anului 1988/89. Pentru 1989/90 s-a apreciat, în continuare, o scădere a stocurilor ajungînd la numai 71 mil. t.

În ciuda descreşterii stocurilor, se prevede o îmbunătăţire în industria îngrăşămintelor. Pentru aceasta, trebuie să se analizeze motivele pentru care cererea de îngrăşăminte cu azot a scăzut în anul 1988/89. Deşi suprafeţele plantate au crescut, principalul factor care a afectat utilizarea îngrăşămintelor a fost ritmul de aplicare scăzut pentru toate elementele nutritive. Lipsa elementelor nutritive în sol alături de seceta şi, deci, scăderea nivelului de umezeală în multe zone constituie principalii factori ai ritmului scăzut de aplicare. Se pare deci că preţurile au avut un rol relativ minor în influenţarea utilizării îngrăşămintelor. Deteriorarea continuă a stocurilor presupune creşterea producţiei agricole. Programul pentru 1989/90 apreciază o creştere de aproximativ 3% a suprafeţei plantate, iar consumul de îngrăşăminte va creşte cu 3—5%.

Importul de amoniac şi uree a fost mai mic decît în ultimul trimestru al anului 1988. Mai puţin de 50 000 t au fost importate din Golful Arab în comparaţie cu 250 000 t în ultimul trimestru al anului 1988. De asemenea, importul din U.R.S.S. s-a micşorat. Preţurile relativ mici de pe piaţa S.U.A. le-au făcut puţin atractive pentru exportatori în anul 1988/89. Deşi importul de uree s-a înviorat în luna ianuarie 1990, nivelul de ~120 000 t, a reprezentat doar aproximativ o jumătate din nivelul lunii ianuarie 1989.

Disponibilul de îngrăşăminte cu azot pentru aprovizionarea internă spre sfîrşitul anului 1989, a fost afectat prin închiderea unui număr de instalaţii datorită întreruperii în aprovizionarea cu gaze naturale, în urma iernii aspre din luna decembrie. Astfel, scăderea producţiei a fost de 70 000 t. La mijlocul lunii ianuarie 1990, producţia a fost afectată în continuare într-o serie de instalaţii. Preţurile au crescut: astfel, la sfîrşitul lunii februarie, preţul ureei granulate a crescut la 140 $/t. f.o.b., şlep, în comparaţie cu 128 $/t la începutul lunii ianuarie.

Situaţia a fost agravată prin creşterea preţului gazului natural, care, la sfîrşitul anului 1989, ajunsese la 2,50 $/mil. Btu indicînd costuri de producţie în numerar de 116 $/t pentru amoniac.

Nitrogen, nr. 184, mar.—apr. 1990, p. 12.

L.P.

### Perspectivele industriei de poliuretani în America de Nord

Producţia de poliuretani din America de Nord va creşte cu 4,4% pînă în 1993, ajungînd la 3,2 mrd. lb (1,45 mil. t) în timp ce consumul va creşte la 4 mrd. lb (1,8 mil. t).

Domeniile de utilizare vor fi în special: industriile transporturilor, construcţiilor şi a bunurilor de uz casnic, în care materialul spongios continuă să se bucure de o cerere puternică şi noi generaţii de elastomeri au pătruns pe diferite

pieţe. Pe de altă parte, industria va face reglementări în domeniul agenţilor de expandare clorofluorocarbonici (CFC), va perfecţiona competitivitatea produselor termoplastice pe aproape toate pieţele şi va întări competitivitatea faţă de produsele din afara ţării. Se prevede, de asemenea, ca producţia să se dezvolte în paralel cu consumul pînă în anul 2000, prin mărirea capacităţilor instalaţiilor de materii prime şi repunerea în funcţiune a instalaţiilor de prelucrare. Producţia de 1,49 mil. t în 1988 a permis exportul a 52,5 mii t cu o situaţie puternică, atît pe pieţele convenţionale, cît şi pe pieţe noi, şi bunurile expandate continuă să fie utilizate în multe domenii. Fixarea preţurilor în industrie reflectă disponibilitatea şi costul principalelor materii prime: izocianaţi şi polioli.

Preţul mediu per libră (ţinînd seama de ambele calităţi — material spongios şi elastomeri) se prevede să crească cu 3,6%/an pînă în 1993 la 1,85 $. Industria este dominată de cîteva operaţiuni chimice diversificate, cu segmente în domeniul prelucrării, dezvoltată şi cu un procent mare de integrare în complexele petrochimice. Principalele firme în acest domeniu sînt: Dow Chemical, Mobay (Bayer) şi ICI Polyurethane Group.

Structura în industrie variază în funcţie de segmentul de utilizare finală. În tabelul 1 se prezintă consumul de poliuretani.

**Tabelul 1**

PERSPECTIVELE CONSUMULUI ŞI A DOMENIILOR DE UTILIZARE ALE POLIURETANILOR ÎN AMERICA DE NORD, mil. lb*

| Domeniul | 1988 | 1993 | 2000 | Creştere, %/an 1993/88 |
|---|---|---|---|---|
| Consum total | 3 221 | 4 000 | 5 175 | 4,4 |
| Articole de uz casnic | 1 098 | 1 315 | 1 700 | 3,7 |
| Construcţii | 762 | 925 | 1 200 | 4,0 |
| Transporturi | 669 | 935 | 1 210 | 6,9 |
| Ambalaje | 128 | 145 | 190 | 2,5 |
| Alte pieţe | 564 | 680 | 875 | 3,8 |

* 1 libră = 0,453 kg

În prezent există un mare număr de fabricanţi de spume rigide şi flexibile, concurînd pe multe segmente ale pieţei. În contrast, fabricanţii de articole turnate sînt mai puţin lnumeroşi.

Hydrocarbon Processing, 69, nr. 2, febr. 1990, p. 25.

L.P.

## Perspectivele consumului de materiale plastice pe plan mondial

Consumul de materiale plastice pe plan mondial a crescut a 86, mil. t în 1988, aproximativ 17 kg pe cap de locuitor şi se prevede o creştere de peste 4% pe an pînă în anul 1993 ajungînd la peste 105 mil. t. (tabelul 1).

La creşterea consumului de materiale plastice au contribuit diverşi factori, printre care se includ: progresele din domeniul răşinilor pentru strat barieră, produsele coextrudate, aliajele şi amestecurile de materiale plastice şi perfecţionarea tehnologiilor de prelucrare a materialelor plastice. Preţul moderat constituie, de asemenea, un factor pozitiv deşi multe materiale competitive sînt în poziţie similară.

Ţările cu industrie dezvoltată vor continua să reprezinte 70% din consumul mondial de materiale plastice. Indicele consumului de materiale plastice va continua să-l depăşească pe cel al economiei, în general, însă cu o diminuare a ritmului de creştere. Acesta este rezultatul maturităţii pe marile pieţe din Europa de vest şi America de Nord, unde înlocuirea diverselor materiale cu materiale plastice şi-a extins limitele în multe domenii de utilizare.

Producţia mondială de materiale plastice se prevede să crească cu aproximativ 4% pe an ajungînd la 109 mil. t în 1993.

O puternică creştere este anticipată în domeniul răşinilor termoplastice datorită flexibilităţii mai mari în proiectare şi uşurinţei în prelucrare. O deosebită dezvoltare (de peste 9% pe an) se va înregistra în domeniul polietilenei de densitate joasă liniară. Aceasta va continua să se dezvolte pe pieţele filmelor suflate şi pentru părţi turnate datorită avantajelor economice. Creşterea producţiei polietilenei de densitate înaltă va fi stimulată prin instalaţii mobile; cererea de răşini formate prin suflare va creşte pentru anumite utilizări, ca de exemplu, sticle de lapte şi containere pentru ulei de motoare şi, totodată, va creşte datorită îmbunătăţirii factorilor de cost.

Producţia de polipropilenă se va dezvolta datorită măririi cererii pentru ambalaje, articole extrudate, ca de exemplu, filme şi conducte şi pentru articole formate prin injecţie pentru mobilă şi aparate de uz casnic.

Producţia de PVC se va micşora datorită saturării pieţei în ţările dezvoltate însă se va dezvolta în domenii ca de exemplu ţevi şi profile extrudate.

Materialele plastice termorigide vor înregistra o creştere mică a producţiei, în general, datorită maturităţii pieţei şi a performanţelor materialelor termoplastice care au avantaje în reciclare şi prelucrare.

Dintre termorigide, poliuretanii vor înregistra o creştere peste medie datorită tehnologiilor RIM şi RRIM.

Ţările care au din abundenţă hidrocarburi folosite ca materii prime vor continua să-şi mărească participarea la producţia de materiale plastice, în special producătorii din Europa de vest. Pînă în anul 2000 se prevede consolidarea industriei de materiale plastice pe plan mondial. Aceasta va fi dominată de companii multinaţionale care deja şi-au stabilit o poziţie puternică în ceea ce priveşte investiţiile în cercetare şi dezvoltare.

Există o integrare semnificativă verticală şi orizontală. În această situaţie, producători mici pot să-şi menţină poziţiile lor, limitîndu-se la acorduri pentru a înfrunta restricţiile pieţei sau prin producerea şi comercializarea sub licenţă. Multe din companiile mari produc întreaga gamă de materiale plastice şi tind să se integreze vertical în domeniul materiilor prime şi a altor materiale brute. Acest grad înalt

**Tabelul 1**

PERSPECTIVELE CONSUMULUI DE MATERIALE PLASTICE PE PLAN MONDIAL, mii tone

| | 1988 | 1993 | 2000 | Creştere, %/an 1993/88 |
|---|---|---|---|---|
| Consum total | 85 930 | 105 300 | 134 600 | 4,1 |
| America de Nord | 23 732 | 28 890 | 36 970 | 4,0 |
| America Latină | 4 879 | 6 185 | 8 210 | 4,9 |
| Europa de vest | 25 301 | 30 455 | 36 025 | 3,8 |
| Europa de est | 11 846 | 14 350 | 18 410 | 3,9 |
| Africa/Orientul Mijlociu | 1 450 | 1 840 | 2 415 | 4,9 |
| Asia/Oceania | 18 722 | 23 580 | 32 570 | 4,7 |

de integrare verticală și orizontală permite acestor companii să minimalizeze costurile, să aibă avantajele maxime în direcția distribuției și, totodată, concurează mai eficient pe pieţele de produse finite. Printre companiile deja existente sînt următoarele: Dow Chemical (S.U.A.), Formosa Plastic (Taiwan), Hoechst (R.F.G.), ICI (Marea Britanie), Montedison (Italia) și NOVA (Canada). Fiecare din aceste companii produce materialul de alimentare și materiile prime necesare pentru a produce o gamă largă de rășini.

Hydrocarbon Processing, 68, nr. 12, 1989, p. 27.

L.P.

## Perspectivele ofertei de metanol pe plan mondial

Oferta de metanol a corespuns temporar cererii după doi ani de criză însă, piața va începe să se micșoreze după 1991. Cererea de metanol pe plan mondial va crește cu 4% pînă la 5% pe an între 1989 și 1995, din care o creștere anuală de 6% pînă la 8% pentru MTBE. În perioada aceasta, va intra în funcțiune numai o instalație mare de metanol. Astfel, cererea va ajunge repede oferta. Gradul de utilizare al capacităților se prevede să crească, de la 85%, la 90% din capacitatea nominală pînă în 1995. Pieţele de metanol se prevede să se restrîngă după 1991. În prezent, acestea se străduiesc să absoarbă un surplus modest din capacitate. Deși în anul 1988 a fost pusă în funcțiune numai o singură instalație de metanol, la scară mondială, cu o capacitate de 750 000 t/an în Chile, diverșii producători care și-au repus în funcțiune instalații au avut un eșec din cauza neeficienței în timpul abundenței de metanol de la începutul anilor '80. Repunerile în funcțiune au adăugat 1,3 mil. t/an la capacitatea totală, numai în America de Nord. Ca rezultat, gradul de utilizare al capacităților a scăzut. În anul 1991, se prevede însă o schimbare, cînd vor intra în funcțiune mai multe instalații de MTBE. Cererea de MTBE este în prezent mai mare decît oferta. Cînd noile instalații de MTBE vor intra în funcțiune în anul 1991, producătorii vor putea vinde întreaga cantitate produsă și, astfel, vor absorbi o cantitate mare de metanol. Firma SABIC prevede dezvoltarea și a altei pieţe de metanol, deși nu atît de puternice ca piața MTBE. Formaldehida reprezintă 34% din cererea totală a metanolului. Acesta este un produs matur, a cărui cerere se prevede să crească cu aproximativ 2—3% pe an (deși se pornește de la o bază dezvoltată). Acidul acetic este al treilea produs final al metanolului; el este, de asemenea, matur și își va extinde lent piața.

Hydrocarbon Processing, 68, nr. 12, dec. 1989, p. 31.

L.P.

## Rafinăriile din R. F. Germania la începutul anului 1990

În perioada 1989/1990, cele 16 rafinării în funcțiune din R. F. Germania dispuneau de o capacitate de distilare, la presiunea atmosferică de 79,24 mil. t/an. Capacitatea de prelucrare a țițeiului a scăzut cu 2,7 mil. t față de volumul de la începutul anului 1989. Reducerea capacității se datorează închiderii rafinăriei de petrol de la Mannheim GmbH la începutul anului 1989 (—3,5 mil. t), deși capacitatea a crescut la Mobil Oil Raffinerie Wörth (+0,28 mil. t), datorită lucrărilor de modificări termice și extindere, precum și la ELF Bitumen-Werk din Brunsbüttel (+0,5 mil. t). Instalațiile de prelucrare de la rafinăria de petrol Ingolstadt AG și de la BP-Raffinerie din Vohburg au fuzionat la începutul anului 1989, formînd societatea de rafinare Vohburg/Ingolstadt GmbH. În perioada următoare, veniturile rafinăriilor nu se vor mări, probabil, din cauza eforturilor de raționalizare și a concurenței altor purtători de energie.

Erdöl Erdgas Kohle, nr. 2, febr. 1990, p. 47.

L.P.

## Criza de apă în U.R.S.S.

Una din problemele actuale, dintre cele mai critice pe plan mondial este grava lipsă de apă pură. În anul 1985, U.R.S.S. a consumat 327 km³ de apă. Paralel cu creșterea continuă a utilizării apei (uz casnic, industrie, agricultură), se asistă la o creștere mare a cantității de ape uzate industriale, agricole, casnice și comunale în rîurile din țară și în mările vecine. Numai în ultimii 20 de ani, volumul anual al apelor uzate deversate în U.R.S.S. a crescut de la 35 la 150 km³, adică s-a mărit de 5 ori și se prevede o creștere suplimentară de două ori și jumătate din 1990 pînă în anul 2000. În prezent, nivelul tehnologic de tratare a apelor uzate este foarte scăzut. În urma tratării biologice, sînt eliminate 90% din substanțele organice și 10—40% din compușii anorganici. Aceasta înseamnă că 60% azot, 70% fosfor, 80% potasiu și, în general, toate sărurile minerale (care cuprind săruri foarte toxice de minerale grele) scapă în urma acestei tratări a apelor uzate. Efluentul astfel „curățat" trebuie să fie diluat cu apă curată pentru a fi apoi neutralizat. Presupunînd că apele uzate provenite din toate ramurile industriale trebuie să fie diluate în medie 30 la 1, ar fi imposibil să se dilueze 20 km³ de apă uzată anual în Volga; ar trebui de fapt 600 km³ de apă curată, în timp ce fluxul anual al rîului Volga nu este decît 250 km³. Pentru a dilua ansamblul de ape uzate deversate în toate cursurile apelor din țară, ar trebui 4 500 km³ de apă curată — aproximativ tot debitul anual obișnuit al tuturor apelor din U.R.S.S. În acest fel, țara epuizează aprovizionarea cu apă de bună calitate. Această situație a avut repercursiuni directe asupra peștilor. După datele Institutului de piscicultură de lîngă marea Azov, concentrația medie anuală de pesticide în ocean a crescut mai mult de cinci ori între 1983 și 1987, în timp ce cifrele din 1988 relevă că și concentrația totală medie de pesticide organice clorurate stabile în suspensie în mare, a crescut mult în golful Taganrog.

Situația este gravă în apele cu pești mai importante din țară, din bazinul Volga — Marea Caspică, ce furnizează în prezent peste 40% din spațiul favorit al Uniunii Sovietice pentru nisetru. În fiecare an se deversează în Volga ~367 mii t deșeuri organice, ~13 mii t deșeuri petroliere, ~45 mii t azot și ~20 mii t fosfor și deci și în Marea Caspică. O parte importantă a acestor reziduuri de pesticide cloroorganice au fost regăsite în nisetri și în heringi, baza actuală a industriei de pește. Funcționarea uzinei de gaze din Astrahan pune în pericol industria de pește din Marea Caspică. Starea generală a mărilor, fluviilor, lacurilor și rezervoarelor este deosebit de gravă în U.R.S.S. Criza ecologică amenință Marea Baltică, lacul Baikal, lacul Issyk-Koul și lacul Ladoga. Deșeurile petroliere impurifică Marea Ohoțk, care furnizează 20% din totalul pescuit, din apă sărată otrăvită.

Această poluare duce la serioase pierderi în economie — de ordinul 25—30 mil. ruble pe an și pierderile economice nu sînt singure în joc.

Obiectivul principal pentru prevenirea poluării apei este apărarea echilibrului biologic necesar vieții, funcția sa de mediu pentru fauna acvatică și rolul său cheie în producția aprovizionării industriei alimentare. S-a atins limita maximă și este inevitabil un dezastru ecologic dacă se va depăși această limită. De aceea, trebuie luate măsuri pentru tratarea apei, deoarece ipoteza după care apa se purifică ea însăși este nefondată științific.

Trebuie reformulat rolul și semnificația resurselor de apă pentru societate și să se pună accentul pe funcția vitală a cursurilor de ape pentru tot ceea ce trăiește, și în special pentru om. Este amăgitor a crede că apele naturale pot fi utilizate ca „agent de curățare biologică". Prevenirea poluării apelor în U.R.S.S. presupune o apropiere ecosistemică, ce se sprijină pe o bază științifică și biologică.

Apa deţine puterea unică pentru viaţă. Toate celelalte utilizări sînt secundare şi totodată acceptabile, numai dacă nu deranjează bazinele hidrografice. Din punct de vedere biologic, unicul mod de a proteja cursurile apelor este de a împiedica orice mediu poluant. Este absolut necesar a dezvolta procedee industriale cu puţine reziduuri şi tehnologii de ocrotire a apei ca de exemplu procedee care se bazează pe utilizarea raţională a resurselor naturale şi a materiilor prime. Aceste proiecte au fost preconizate în U.R.S.S. cu 20 de ani în urmă, dar dezvoltarea şi aplicarea acestora a fost amînată datorită mai multor factori.

Va trebui să fie mărit volumul de apă recirculată pentru industrie, să se dezvolte tehnologii care au în vedere reducerea consumului de apă şi a cantităţilor de deşeuri şi totodată să se dezvolte metode ştiinţifice şi tehnologice de tratare a apelor uzate dacă se doreşte realizarea unor ameliorări reale.

Principalele măsuri de protecţie a cursurilor de ape împotriva poluării agricole constă în elaborarea unor noi îngrăşăminte chimice cu eliberare lentă şi metode biologice de luptă contra insectelor dăunătoare. Trebuie, în aceeaşi măsură, să se limiteze zonele consacrate culturilor, să se îmbunătăţească randamentul acestora prin utilizarea pesticidelor, înlocuirea produselor toxice pe termen lung cu substanţe rapid degradabile, puţin toxice pentru fauna acvatică şi utilizarea deşeurilor provenite de la fermele de creştere a animalelor. Va deveni un imperativ restrîngerea utilizării apei, de a instaura un coeficient standard pentru apa curată ca şi pentru deversarea apelor uzate şi de a pune la punct un sistem naţional unic de control al calităţii.

De asemenea, trebuie stabilit un program de prevenire a poluării apelor pentru o perioadă specifică de 10—15 ani, cu obiective concrete şi precise pentru fiecare etapă. Programul îşi va asuma decizii importante pentru adoptarea noilor tehnologii, pentru producţia la scară industrială şi pentru tratarea apelor reziduale. Trebuie, pentru aceasta, să se angajeze mînă de lucru şi să fie adoptată o nouă „etică de lucru" ca şi o nouă etică ecologică la toate etapele şi în toate sectoarele.

Santé du Monde, ian.-febr. 1990. p. 24.

L.P.

## Program internaţional în domeniul poluării mediului înconjurător cu substanţe chimice

Un grup consultativ tehnic din cadrul Programului internaţional asupra securităţii în domeniul substanţelor chimice, reunit în noiembrie la Geneva, a subliniat că problemele legate de mediul înconjurător vor căpăta o mare importanţă la scară industrială în anii următori. Promovarea sănătăţii vis-a-vis de cea a mediului înconjurător este legată de problemele deşeurilor periculoase şi ale substanţelor chimice potenţial toxice, ceea ce conferă un rol vital acestui Program în care colaborează: OMS, Bureau International du travail (BIT) şi Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE). OECD va colabora activ la lucrările acestui Program, activînd în special la un examen sistematic al efectelor potenţiale asupra sănătăţii şi a mediului înconjurător, ale substanţelor chimice produse în cantitate mare în cadrul ţărilor OECD.

Au fost selecţionate circa 150 substanţe chimice care vor face obiectul unui examen prioritar. În perioada 1990—1993, va trebui să fie strînse suficiente date pentru a permite determinarea capacităţii acestora de a dăuna asupra sănătăţii şi asupra mediului înconjurător. Aceste informaţii vor fi puse la dispoziţia utilizatorilor, la scară mondială, în special prin programe de securitate chimică la nivel naţional şi regional.

OMS este deosebit de interesată în domeniul acestor probleme, cu atît mai mult, cu cît anul 1990 este de asemenea, anul celei de-a zecea aniverăsări a Programului internaţional în problema securităţii în domeniul substanţelor chimice.

Sursa: Santé du Monde, ian.-febr. 1990, p. 30.

L.P.

## Situaţia reziduurilor din industria chimică a Statelor Unite

Chemical Manufacturers Assn. (CMA) din Statele Unite a anunţat că, începînd cu anul 1987, instalaţiile chimice din S.U.A. au generat mai puţine reziduuri nocive şi o bună parte din acestea au fost recirculate. CMA a urmărit în anul 1987, 522 instalaţii chimice construite de 67 firme membre CMA. Acestea includ 35 dintre primele 50 firme din S.U.A. şi 22 din primele 25 firme chimice din S.U.A., în ceea ce priveşte vînzările.

Studiul arată, în afară de datele din 1987, situaţia pentru 211 instalaţii chimice, în perioada 1981—1987. Principalele concluzii, după studierea acestei perioade, sînt menţionate în continuare:

— regenerarea reziduurilor solide a scăzut rapid, aprox. 41,5%;
— regenerarea apelor reziduale a scăzut cu 18,6%;
— îngroparea reziduurilor a scăzut cu 13,6%;
— incinerarea a crescut cu 50,2%.

Companiile au raportat că au regenerat 218,8 mil. t reziduuri nocive în anul 1987. Aproximativ 211,6 mil. t au fost ape reziduale şi 7,2 mil. t reziduuri solide. Cea mai mare parte din aceste reziduuri solide, însumînd 5,8 mil. t (77,2%) au fost recirculate în 1987. Această cantitate a reprezentat o recuperare de reziduuri solide de şase ori mai mare în instalaţiile menţionate. Recircularea include transformarea şi recircularea materialului precum şi recuperarea energiei. Din reziduurile solide nerecirculate, 8% s-au incinerat, 2,6% au fost tratate prin alte metode, 4,1% au fost îngropate, 6,5% reţinute în suprafeţe închise, 0,3% injectate în subteran, 0,3% în grămezi de deşeuri, 0,5% strînse în alte feluri şi 0,2% sînt încă în depozite.

În perioada 1981—1987, procentul regenerării reziduurilor lichide s-a micşorat cu 18,6%. Din 211,6 mil. t reziduuri lichide recuperate în 1987, au fost tratate 191,5 mil. t (90,5%). Restul de 20,1 mil. t (9,5%) au fost pregătite pentru a fi injectate în subteran.

Majoritatea reziduurilor lichide au fost tratate în sectorul de stat — 166,2 mil. t (86,8%). Alte 22,9 mil. t au fost descărcate în instalaţiile de tratare aparţinînd sectorului pe acţiuni publice. Din acestea, 99,2% au fost tratate înainte de deversare.

Volumul de ape reziduale transmis spre tratare unor instalaţii pe acţiuni publice a scăzut de la 9,8% din totalul tratat şi deversat de instalaţie în 1981, la 4,2% în 1987.

Utilizarea puţurilor de injecţie a crescut ca pondere, de la 5,6% în 1981, la 6,5% în 1987.

Hydrocarbon Processing, 68, nr. 12, dec. 1989, p. 25.

L.P.

## Consumul de îngrăşăminte cu azot în Fuanţa

Consumul de îngrăşăminte cu azot în Franţa a stagnat în anul 1988/89 la peste 6 mil. t. Azotatul de amoniu rămîne cel mai important îngrăşămînt simplu cu azot, cu un consum de 3,3 mil. t însă a scăzut cu 1% faţă de anul anterior. Consumul de uree a scăzut puţin cu 0,4%, fiind de 564 000 t în 1988/89.

Cea mai mare creştere (+52,4%) a înregistrat-o amoniacul, al cărui consum a ajuns la 61 000 t în 1988/89 respectiv o creştere de 21 000 t. Franţa reprezintă ţara cu consumul cel mai mare de îngrăşăminte cu azot din Europa de vest şi stagnarea consumului este o reflectare a restricţiilor impuse în general în Europa de vest, în special, datorită problemelor de protecţie a mediului înconjurător. De aceea, se pare, că Franţa a ajuns la un vîrf în consumul de îngrăşăminte cu azot şi se prevede începerea declinului cu aproximativ 1-2% pe an în anii următori.

Nitrogen, nr. 183 1990, p. 6.

L.P.

# tehnico-ştiinţifice

## Utilizarea apei oxigenate la epurarea apelor reziduale

Apa oxigenată are o bună reactivitate faţă de impurităţile din apele reziduale. În funcţie de indicele *p*H şi de natura componentelor de reacţie, apa oxigenată reacţionează atît ca agent de oxidare, cît şi ca agent de reducere. Dacă puterea de oxidare sau de reducere a apei oxigenate nu este suficientă pentru înlăturarea substanţelor nocive, aceasta se poate transforma în radicali hidroxil, de exemplu prin activarea cu metale (fier etc.) şi iradieri cu UV sau UV/ozon. Radicalii hidroxil sînt foarte reactivi şi reacţionează cu aproape orice moleculă de substanţă nocivă.

Atît în reacţiile redox, cît şi la descompunerea catalitică a apei oxigenate, se formează numai apă şi oxigen, deci produsele nu sînt poluante. La utilizarea acesteia nu se formează compuşi organici cloruraţi, iar apa reziduală nu se salinizează aşa cum apare la tratarea cu clor sau hipoclorit. Mirosul apelor reziduale se datorează lipsei de oxigen şi a încărcării cu materii organice. Din cauza lipsei de oxigen, bacteriile, care reduc sulfatul, consumă anaerob oxigenul din sulfat ($SO_4^{2-}$) şi reduc aceşti compuşi la sulfuri ($S^{2-}$), respectiv, la $H_2S$. Acestea degajă mirosuri, sînt toxice şi produc coroziuni puternice în reţeaua de canalizare, în conducte, pompe şi alte instalaţii.

Apa oxigenată nu are numai rolul de a oxida hidrogenul sulfurat şi sulfurile; resturile de oxigen şi/sau oxigenul format la descompunere, împiedică procesele anaerobe şi îmbunătăţesc condiţiile din faza de epurare biologică. $H_2O_2$ neutralizează şi alte substanţe nocive din apele reziduale derivate din diferite ramuri industriale, care se degradează greu din punct de vedere biologic.

În funcţie de problemele de miros, $H_2O_2$ se dozează direct în sistemul de pompare în instalaţia biologică-mecanică de epurare, în mai multe puncte. Pentru dezodorizarea nămolului, în afară de $H_2O_2$, se utilizează şi clorit de sodiu, care combate mirosul şi coroziunea produse de nămol. Cloritul de sodiu este utilizat şi în apele tulburi precum şi în apele reziduale provenite din industria alimentară. Cantităţile de substanţe chimice pot fi optimizate economic şi ecologic prin diferite tehnici de măsurare şi reglare.

Apele reziduale cu conţinut de sulfit şi bisulfit provin din diferite ramuri industriale, ca de exemplu, de la arderea carburanţilor fosili, urmată de spălarea gazelor arse (cocserii, centrale electrice, rafinării, industria fotografică, întreprinderi de substanţe chimice, prelucrarea minereurilor, producţia de acid sulfuric), la fel şi de la conservarea alimentelor sau de la sterilizarea sticlelor. Apele reziduale din industria fotochimică conţin şi alte substanţe de reducere, în afară de sulfit şi tiosulfat. Toate aceste substanţe consumă oxigenul şi au acţiune toxică pentru peşti şi organisme inferioare.

Limita maximă legală pentru sulfit este de 50 mg $SO_3^{2-}$/l în instalaţiile de ape reziduale şi de 1 mg $SO_3^{2-}$/l la deversarea în ape. Aceste valori limită se menţin prin tratarea apelor reziduale cu $H_2O_2$. Oxidarea sulfitului cu $H_2O_2$ este exotermă, foarte rapidă şi într-un domeniu larg al indicelui *p*H. Viteza de reacţie scade numai în soluţie puternic alcalină. Sfîrşitul reacţiei se determină potenţiometric cu o pereche de electrozi redox de platină/calomel. În funcţie de indicele *p*H şi concentraţia de sulfit, au loc salturi de potenţial, de la 200, la 500 mV. În funcţie de aceasta, dozarea $H_2O_2$ se reglează automat. La tratarea sulfitului din apele reziduale cu $H_2O_2$, se oxidează şi alte materii cu conţinut de sulf, îndepărtîndu-se mirosul. Printr-o anumită dirijare a reacţiei, sulfitul şi tiosulfatul din apele reziduale fotochimice (din băile de limpezire şi fixare) se oxidează cu $H_2O_2$ pînă la sulfat. Prin aceasta, argintul dizolvat, în formă de complex de tiosulfat, se precipită ca amestec greu solubil de oxid de argint, bromură de argint şi sulfit de argint. Recuperarea argintului reduce costurile pentru tratarea apelor reziduale.

Apele reziduale provenite din numeroase ramuri industriale (mine, secţii de călire, galvanotehnică), ca şi din sinteza organică (aminoacizi, medicamente, pesticide), conţin cianuri şi derivaţi ai acestora. Din cauza efectului toxic al cianurilor, în cîteva domenii s-au dezvoltat tehnici alternative.

Metoda clasică de tratare a apelor reziduale cu conţinut de cianuri este reacţia cu hipocloritul de sodiu. Principalul dezavantaj al metodei este salinizarea apei reziduale (la 1 kg cianură se formează 5 kg clorit de sodiu). Un pericol potenţial îl constituie formarea intermediară a clorurii cianurice, foarte toxică, volatilă şi puţin solubilă în apă şi formarea produselor de reacţie cloroorganice.

Firma Degussa a dezvoltat un procedeu pentru detoxificarea apelor reziduale cu conţinut de cianuri, cu ajutorul $H_2O_2$, care înlătură aceste dezavantaje. Procedeul se bazează pe oxidarea ionilor de cianură la ioni de cianat, cu $H_2O_2$, utilizînd un sistem de catalizator-indicator, care permite dirijarea potenţiometrică a reacţiei. La tratarea apelor reziduale cu conţinut de cianuri metalice, cu $H_2O_2$, se oxidează numai cianurile libere. Degradarea totală a cianurilor complexe (cu excepţia complecşilor stabili de fier şi aur), se realizează cu caroat, sarea acidului caroic.

Firma Degussa a mai dezvoltat un procedeu pentru detoxificarea apelor de spălare a gazelor de furnal cu conţinut de cianuri. Din apa reziduală se prelevează un curent pentru determinarea necesarului de substanţe chimice. În funcţie de potenţialul redox pentru cianură, în circuitul de apă de spălare se dozează formol. Acidul cianhidric spălat din gazul de furnal se transformă cantitativ în gliconitril. Apa reziduală se tratează în continuare cu $H_2O_2$ în funcţie de potenţialul redox. Gliconitrilul se transformă în acid glicolic biodegradabil.

Apele reziduale cu conţinut de hipoclorit de sodiu, care provin de la obţinerea clorului sau din fabrici care prelucrează clorul, sînt foarte corosive şi degradează instalaţiile de epurare biologică. Pentru neutralizarea hipocloritului de sodiu, în afară de $H_2O_2$, se utilizează dioxid de sulf ($SO_2$) şi bisulfit de sodiu ($NaHSO_3$) sau sulfit de sodiu. Ca produse de reacţie, se formează sare de bucătărie şi sulfaţi. Acestea au ca urmare salinizarea apei şi modificarea indicelui *p*H. Hipocloritul se neutralizează rapid cu $H_2O_2$. Din reacţie se formează NaCl, oxigen şi apă. Reacţia are loc şi în cazul unui conţinut mare de sare, precum şi la un *p*H ridicat, deci în mediu puternic alcalin. Detoxificarea este dirijată prin potenţialul redox pînă cînd, la sfîrşitul reacţiei, nu mai există excesul de $H_2O_2$.

Un alt exemplu îl reprezintă apele reziduale din insdutria fierului şi a oţelului. În afară de fier, din aceste ape reziduale se poate îndepărta şi cromul cu ajutorul $H_2O_2$.

Trioxidul de crom solubil se reduce cu $H_2O_2$ la $Cr^{3+}$, care se precipită ca hidroxid de crom (III) şi se separă.

Cu $H_2O_2$ se pot trata şi apele reziduale cu conţinut de nitrit, care provin de la tratarea suprafeţelor pieselor metalice. Şi în acest caz, este necesară determinarea cantităţii de substanţe chimice care se dozează. După determinarea potenţialului redox dintr-un curent de apă reziduală, se dozează $H_2O_2$ în curentul principal. Sistemul de comandă nu este perturbat de metale (ex. fier, nichel, crom, mangan, cupru sau aluminiu). Acesta reacţionează specific la nitrit sau $H_2O_2$. Astfel, se ajunge la limita necesară de nitrit şi se evită utilizarea unui exces prea mare, neeconomic de $H_2O_2$.

În tehnică, se aplică pe scară largă tratarea apelor reziduale cu conţinut de fenol şi/sau formaldehidă cu $H_2O_2$. Pentru tratarea apelor cu conţinut de fenol este necesară reglarea indicelui *p*H şi utilizarea unui catalizator pentru accelerarea reacţiei. Produsele de oxidare sînt dioxidul de carbon şi acizii dicarbonici, în special acidul oxalic. Apele reziduale cu conţinut de formaldehidă,

toxică, se tratează cu $H_2O_2$ în condiţii alcaline. Formaldehidele se transformă în formiat de sodiu şi hidrogen. Formiatul de sodiu nu este toxic şi este biodegradabil. Tratarea este atît continuă cît şi în şarje.
O serie de hidrocarburi şi, în special, hidrocarburi clorurate se descompun numai cu $H_2O_2$ activată. $H_2O_2$ se transformă în radicali OH, în principiu, cu metale rare, UV sau ozon. Aceştia au o mare putere de oxidare ($\cdot OH = 2{,}8V$, ozon = 2,07 V şi $H_2O_2 = 1{,}78$ V) şi descompun oxidativ chiar şi molecule organice toxice care reacţionează lent.
Chemische Industrie, nr. 3, mar. 1990, p. 24.
L.P.

## Procedeu de obţinere a acidului acetic prin oxidarea acetaldehidei

Procedeul este caracterizat prin randamente înalte, consum scăzut de utilităţi şi costuri mici de investiţii. Nu se obţin produse secundare. Reacţia are loc în prezenţa unui catalizator care conţine acetat de mangan:

$$CH_3CHO + 1/2\ O_2 \rightarrow CH_3COOH + $$
$$+ 297\ kJ/mol$$

la presiune normală şi la temperatura de ~60°C. Căldura de reacţie este îndepărtată prin sisteme de răcire.
Acidul acetic brut obţinut după separare din gazele reziduale este distilat în trei coloane la presiune normală.
În prima coloană, acidul acetic brut este separat de componentele cu punct de fierbere scăzut.
Acidul acetic rezidual aflat în partea superioară a primei coloane este drenat ca produs de fund în cea de-a doua coloană şi este recirculat în reactor. Fracţiunile uşoare de la partea superioară sînt conduse la faclă. Catalizatorul aflat pe fundul celei de-a treia coloane este recirculat în reacţie fără nici un tratament şi fără nici o pierdere. Produsul final, acidul acetic, este distilat la partea superioară.
Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi sînt următoarele:

| | |
|---|---|
| Acetaldehidă (100%) | 764 kg |
| Oxigen (100%) | 205 $Nm^3$ |
| Apă de răcire (30°C, $\Delta t$ = 10°C) | 100 $m^3$ |
| Agent de răcire (0°C, $\Delta t$ =5°C) | 15 000 kJ |
| Abur (14 bari) | 550 kg |
| Energie electrică | 6 kWh |
| Azot | 4 $Nm^3$ |

La sfîrşitul anului 1988 existau în funcţiune instalaţii cu o capacitate de producţie totală de 240 000 t/an, pe baza acestui procedeu, pe plan mondial.
Hydrocarbon Processing, nr. 11, nov. 1989, p. 90.
L.P

## Procedee cu membrane în biotehnologice

În procesul de producţie, membranele se utilizează, biotehnologic, în patru etape: sterilizarea substanţelor iniţiale, concentrarea materiilor din reactor, în senzori la analiza diferitelor materii din reactor, ca element component al unui reactor în procesele continue, ceea ce înseamnă introducerea continuă a substratului, a oxigenului etc., respectiv, îndepărtarea unor produse.
Membranele sînt utilizate în următoarele procese de filtrare: separarea particulelor în suspensie şi dizolvate într-o soluţie apoasă sau suspensie, concentrarea soluţiilor moleculare diluate, fracţionarea unor componente cu mase moleculare diferite, separarea unor componente cu aceeaşi masă moleculară dar cu sarcină electrică diferită.
În funcţie de stadiul actual de dezvoltare, procedeele cu membrane se diferenţiază în trei categorii:
1. Procedee recunoscute în actualul stadiu al tehnicii, ca de exemplu: dializa, microfiltrarea, ultrafiltrarea, osmoza inversă, electrodializa şi sistemele pentru obţinerea controlată a unor substanţe active.
2. Procedee aplicate în staţii pilot, ca de exemplu: pervaporizarea, separarea gazelor, membrane lichide cu transport în funcţie de suport, bioreactoare cu membrane.
3. Procedee care se află în stadiul iniţial de dezvoltare, ca de exemplu: sistemele de membrane cu transport activ legat de suport, organe artificiale şi membranele din sistemele de diagnoză şi sistemele de transformare a energiei.
În continuare, vor fi descrise, pe scurt, aceste procedee.
*Dializa.* În acest procedeu cu membrane, diferenţa de concentraţie reprezintă forţa activă pentru transportul de materii. Membranele utilizate au structuri simetrice microporoase; porii trebuie să aibă o anumită dimensiune, membrana fiind penetrabilă numai pentru moleculele cu masa moleculară mică. De aceea, dializa se aplică la separarea materiilor cu masa moleculară mică din soluţii sau suspensii macromoleculare. Cea mai importantă utilizare este în medicină pentru purificarea sîngelui prin rinichi artificiali. Utilizarea în biotehnologia propriu-zisă are o importanţă redusă.
*Microfiltrarea.* Este un procedeu acţionat de presiune. Membranele utilizate sînt poroase şi simetrice, iar diferenţa de presiune hidrostatică este redusă (0,01 — —0,5 MPa). Există două procedee. Într-unul din procedee, se trece sub presiune aproape întreaga soluţie prin microfiltru, în special pentru obţinerea apei cu înaltă puritate, pentru sterilizarea apei, vinului, sucurilor de fructe şi a soluţiilor farmaceutice. Densitatea fluxului de produs filtrat este limitată însă de înfundarea microfiltrului. De aceea, s-a dezvoltat cel de al doilea procedeu de filtrare în flux transversal (cross-flow), în care soluţia brută este transportată paralel cu suprafaţa membranei, cu o anumită viteză de curgere şi iese din secţia de filtrare ca produs parţial concentrat; aceasta este utilizată în industria alimentară şi în biotehnologie pentru separarea materiilor în suspensie. În procesele biotehnologice s-a realizat astfel separarea celulelor sau a componentelor celulare dintr-o suspensie apoasă.
*Ultrafiltrarea.* În timp ce la microfiltrare se filtrează particule cu diametrul de 0,5—50 μm dintr-o soluţie, la ultrafiltrare se tratează soluţii în care componentele dizolvate au masa moleculară de 5 000 pînă la un milion. Aceste membrane au o structură asimetrică şi sînt formate dintr-un strat subţire, microporos, cu grosimea de 0,1—0,5 μm, aşezate pe un strat mai poros, cu grosimea de 150—300 μm. Funcţionarea membranei este determinată practic de stratul subţire de deasupra, în timp ce stratul de suport mai poros are o influenţă redusă asupra procesului de separare, respectiv, asupra densităţii fluxului de materie. Principalele domenii de utilizare ale ultrafiltrării sînt: separarea şi obţinerea enzimelor, în bioreactoare de mare randament cu funcţionare continuă pentru procesele enzimatice şi microbiene, în obţinerea apei pure pentru culturile celulare, mediile bacteriologice, soluţiile tampon, soluţiile analitice şi reactivi. În timpul separării, pe suprafaţa membranei se formează un strat concentrat care influenţează transferul de materie. Ultrafiltrarea trebuie dirijată astfel încît polarizarea de concentraţie să fie minimă. Presiunea are o mare influenţă asupra formării polarizării de concentraţie şi, deci, asupra fluxului de produs filtrat.
*Diafiltrarea.* Acest procedeu reprezintă o formă specială de ultrafiltrare şi este aplicat la purificarea soluţiilor macromoleculare, fiind separate de impurităţile cu molecule inferioare. Produsul filtrat care iese din modul se completează cu un solvent purificat, menţinîndu-se astfel aceeaşi concentraţie a componentei macromoleculare. În acest mod, impurităţile sînt „spălate". Diafiltrarea poate fi continuă sau discontinuă.
*Osmoză inversă.* Acest procedeu cu membrană permite: concentrarea materiilor cu masa moleculară mică, respectiv, desalinizarea apei. Aceste membrane reţin chiar şi electroliţi. Se utilizează presiuni pînă la 10 MPa. Mecanismul de separare nu este un simplu efect de trecere prin sită, ci apar interacţiuni cu straturile de apă sorbite pe matricea de polimer. Membrana utilizată în osmoza inversă este confecţionată din anumiţi polimeri.
*Electrodializa.* Procedeul este utilizat la separarea componentelor ionice dintr-o soluţie de componente neîncărcate, în prezenţa membranelor schimbătoare de ioni, cu ajutorul unei diferenţe de potenţial electric ca forţă activatoare. Este posibilă şi separarea unor componente cu aceeaşi masă moleculară sau cu masă asemănătoare dar cu sarcină electrică diferită. Membranele schimbătoare de cationi şi anioni sînt aşezate alternativ între electrozi.

*Pervaporizarea.* În acest procedeu, se utilizează o diferență a presiunii vaporilor pentru separarea amestecurilor de soluții cu ajutorul unei membrane omogene de polimer. Soluțiile pot fi azeotrope. Componentele amestecului se dizolvă în matricea de polimer în funcție de coeficienții de dizolvare și sînt transportate prin membrană datorită diferenței de presiune parțială. Procedeul este utilizat la separarea alcoolului.

*Separarea gazelor.* Separarea gazelor cu ajutorul membranelor poate fi considerat un procedeu alternativ, la valorificarea biogazului.

*Reactorul cu membrană.* În acest procedeu, o parte din problemele legate de separarea materiilor, apărute la concentrarea unui produs sînt rezolvate în bioreactor. Cel mai simplu exemplu de reactor cu membrană este fermentatorul din care se extrag, prin ultrafiltrare continuă, produsele de reacție cu masa moleculară mică, ca produs filtrat, în timp ce substanțele macromoleculare, de exemplu microorganisme sau enzime, sînt reintroduse în reactor ca produs concentrat. Biocatalizatorii sînt supuși unei solicitări mecanice prin repomparea soluției. Este necesară fixarea biocatalizatorului direct pe sau în membrană. Enzimele imobilizate pe sau în membrană se află într-un mediu asemănător cu condițiile „in vivo".

Pentru imobilizare, există mai multe posibilități: adsorbție, legături covalente la o matrice, reticularea în secțiune prin copolimerizare, fixarea într-un gel, încapsularea.

*Senzori comandați de membrane.* Combinația dintre un receptor chimic specific pentru recunoașterea moleculelor și a ionilor și un transformator electric (transducer) pentru determinarea modificării substratului este utilizată pe scară largă în analitica procesuală. Dacă această modificare se bazează pe o reacție biochimică, acesta este un biosenzor. Receptorii biochimici sînt enzime, microorganisme, anticorpi, hormoni etc., care sînt imobilizați direct pe suprafața transformatorului sau în membrană. Substratul care se determină pătrunde în membrană, unde este descompus de enzima fixată în aceasta. Produsele de descompunere formate se determină ușor electrochimic, după care difuzează din membrană într-o soluție de referință a cărei concentrație se măsoară continuu cu electrozi.

*Cedarea controlată a substanțelor active.* Aceasta înseamnă crearea unor sisteme de comandă și menținerea anumitor efecte într-o perioadă de timp programată. Substanțele active sînt: erbicide, pesticide, fungicide, produse farmaceutice. În prezent sînt preponderente sistemele terapeutice. Cea mai bună variantă pînă în prezent o constituie sistemul transdermal controlat prin membrană. Pompele extra- și intracorporale precum și aparatele cu autorăspuns se află în stadiu de dezvoltare.

Chemische Technik, *41*, nr. 12, dec. 1989, p. 507
L.P

## Impuritățile din rocile fosfatice. II.

*Îndepărtarea impurităților prin tratarea rocii.* Unele impurități sînt îndepărtate economic în timpul îmbogățirii minereului brut fosfatic, în timp ce în alte cazuri, îndepărtarea în timpul îmbogățirii poate fi dificilă sau costisitoare. În cazul în care calitatea minereului scade, iar numărul și proporția impurităților crește, devine mai dificilă îndepărtarea impurităților la un nivel dorit în stadiul de îmbogățire. Simpla spălare și cernere este adesea suficientă pentru îmbunătățirea calității fosfaților sedimentari. Uneori, clorul și o parte din silice se îndepărtează pe aceeași cale. Flotația este utilizată pentru îndepărtarea argilei și a altor minerale care nu pot fi îndepărtate prin procedee fizice simple, iar calcinarea este utilizată atît pentru îndepărtarea materiilor organice, cît și pentru îmbunătățirea conținutului de BPL prin distrugerea carbonatului. Această operație este însă costisitoare. Dintre impuritățile mai frecvente în roca fosfatică, magneziul este cunoscut ca element deosebit de nedorit deoarece prin flotație este îndepărtat numai parțial. Au fost dezvoltate de curînd tehnici speciale de flotație, utilizînd agenți specifici de flotație pentru separarea apatitei și dolomitei, însă acestea nu sînt utilizate la scară largă. Au fost, de asemenea, dezvoltate procedee care îndepărtează magneziul prin acidularea parțială a rocii, fie în stadiul de îmbogățire, fie înainte de acidularea totală în instalația de acid fosforic. Nu a fost dezvoltată nici o tehnică de îmbogățire prin care să poată fi îndepărtat cadmiul. S-a pus la punct un procedeu de reducere a nivelului de cadmiu în rocile din Nauru prin calcinarea la 1 150°C însă încercarea utilizării acestei metode în cazul altor roci nu a dat rezultate bune. Procedeul SIAPE de obținere a acidului fosforic a fost dezvoltat în 1952 în Tunisia cu roci din Gafsa, roci de calitate inferioară cu un nivel relativ înalt de impurități. Procedeul s-a bazat inițial pe un sistem cu mai multe reactoare, însă, în 1968 a fost dezvoltat un sistem cu un singur reactor. Mai recent, în 1978 acest procedeu a fost perfecționat prin introducerea unui sistem cu un singur reactor cu o autoclavă. Procedeul a fost utilizat cu succes pentru rocile cu un conținut de BPL sub 60%.

Procedeul este o variantă a tehnologiei convenționale dihidrat în care excesul de acid sulfuric din timpul reacției este funcție de caracteristicile rocii alimentate. Au fost introduse diverse modificări în anii următori pentru a simplifica fluxul, pentru a îmbunătăți performanțele sau pentru acomodarea progresivă la o calitate inferioară de rocă (55% și mai puțin BPL). Deoarece fluorul este un constituent nedorit în rocă, au fost introduse procedee de reciclare a acestuia ca de exemplu procedeul Montedison (Agrimont) pentru a intensifica utilizarea unor tipuri de roci, pentru reducerea consumului de acid sulfuric, și în același timp rezolvarea problemelor efluentului cu conținut de fluor. Procedeul a fost dezvoltat în perioada 1973—1975 și a fost introdus la scară industrială în 1977 la Porto Marghera și, în 1981, la Gela. Tehnologia cuprinde recircularea soluției de acid fluosilicic, $H_2SiF_6$, de la secția de atac și de la secția de evaporatoare, ca alimentare parțială cu acid a reactorului, înlocuind o cantitate stoichiometrică de acid sulfuric. Se menționează că morfologia cristalelor dihidrat formate în proces nu este afectată deoarece este suficientă silica în roca de alimentare pentru a completa tot fluorul ca fluosilicat. Dacă roca are un raport silica/fluor sub 0,526, se adaugă silica în formă de kieselgur sau bentonită. De asemenea, se menționează că, dacă se adaugă silica activă și aluminiu, atunci forma cristalelor are o morfologie specială tip „rose", care poate mări raportul filtrării cu peste 20%. Efectul cantității excesive de silica, în special dacă se prezintă ca macrocristale dure, poate conduce la un număr de probleme de funcționare, exemplificate prin experiența din India unde s-au utilizat fosfați din țară, de la Udaipur. Aceștia sînt fluorapatite conținînd macrocristale cu o cantitate semnificativă de cuarț oclus și alte dolomite. Minereul brut are totuși un conținut relativ înalt de $P_2O_5$. În timpul prelucrării, combinația dintre duritate și conținutul de silica contribuie la reducerea reactivității. În producția de acid fosforic, formarea cristalelor a fost de asemenea micșorată cu silica coprecipitată care încetinește ritmul filtrării.

Programul testelor pilot a indicat că sistemele cu mai multe reactoare au dat performanțe acceptabile, cu o conversie generală înaltă însă la un consum relativ înalt de acid sulfuric și energie.

*Îndepărtarea impurităților din acidul fosforic.* În general, impuritățile care sînt semnificative pot cauza probleme în funcționare în instalațiile de acid fosforic, în transport și depozitare, în fabricarea produselor derivate sau în ceea ce privește toxicitatea în instalații sau pentru animale.

Acidul fosforic brut, de cale umedă, poate conține un număr de compuși parțial solubili care precipită în timp. Sulfatul de calciu și fluosilicatul de sodiu formează reziduuri în bariera-filtru de acid (30—32% $P_2O_5$); în produsul cu concentrație mai mare (54% $P_2O_5$) reziduurile care se formează sînt de obicei fosfați cu fier și aluminiu, în timp, ce în cazul acidului superfosforic, polifosfații cauzează probleme similare.

Tratamentul uzual constă dintr-o perioadă de staționare pentru a permite precipitatului să se depună, urmată de decantare sau filtrare. Se adaugă o cantitate mică de alte chimicale, ca

de exemplu săruri de potasiu, care contribuie la formarea precipitatului. Alternativ, reziduurile pot fi păstrate în soluție sau suspensie dacă aceasta este mai adecvată și nu cauzează nici o dificultate în flux. În cazul în care impuritățile pot fi îndepărtate la un nivel foarte scăzut, sînt utilizați solvenți de extracție. Acest procedeu este relativ simplu dar este costisitor și este aproape invariabil rezervat pentru acid fosforic destinat pentru hrană sau utilizări tehnice. Procedeele cu solvenți de extracție îndepărtează speciile contaminate din acid, care sînt la un nivel relativ scăzut ca de exemplu: calciu, magneziu, sulfați, fluor, fier, metale grele cum ar fi arsenul, plumbul și mercurul, precum și materiale organice. Diverse sisteme care sînt utilizate la scară industrială folosesc o serie de solvenți rezistenți. În anii recenți, îndepărtarea magneziului din acidul fosforic a constituit o preocupare importantă, deoarece nivelul de magneziu din minereul utilizat la scară industrială a crescut. Filtrarea acidului fosforic (45—50% $P_2O_5$) s-a folosit în Florida, însă precipitatul este fin și de aceea pot fi necesare mai multe tratamente, inclusiv centrifugarea.

Sînt utilizate, de asemenea, sistemele cu schimbători de ioni. Un sistem dezvoltat de firma Swenson American Pembroke din S.U.A., cunoscut ca procedeul „Folded-Bed Chemical Separation" a fost utilizat de curînd la scară industrială la instalația de acid fosforic din Sfax, Tunisia, în paralel cu producția de acid superfosforic. Conținutul de magneziu în acidul calitate comercială, produs la Sfax, din rocile locale, este de aproximativ 0,9% MgO, care este, de asemenea, mare pentru fabricarea acidului superfosforic. Procedeul a demonstrat că poate micșora conținutul de MgO din acid (30% $P_2O_5$), de la peste 2,3%, la mai puțin de 0,05%, cu îndepărtarea simultană a calciului în proporție de 99%. În procesul în două stadii, acidul fosforic este tratat cu rășini schimbătoare de ioni într-o coloană specială, care îndepărtează impuritățile. Rășina este apoi regenerată utilizînd acid sulfuric. Se obține sulfat de calciu și sulfat de magneziu ca subproduse solide prin cristalizare și filtrare. Au fost utilizate metode cu rășini schimbătoare de ioni și de extracție lichid-lichid pentru îndepărtarea uraniului și cadmiului din acidul fosforic. Extracția uraniului, deși a cîștigat o mare atenție la sfîrșitul anilor '70 pentru producătorii de acid fosforic, de mult timp nu mai are nici o semnificație comercială, deoarece prețul acestuia a scăzut. Procedee de îndepărtare a cadmiului sînt în prezent subiectul interesului datorat problemelor de protecție a mediului înconjurător legate de aplicarea unor metale grele în sol, în îngrășăminte provenite din roci cu conținut înalt de cadmiu. Ca și în cazul uraniului, procedeele de extracție cu solvenți pentru îndepărtarea cadmiului sînt, în general, caracterizate de coeficienți săraci de extracție și este necesar să se circule un volum mare de soluție de solvent. Totuși, firma Chemische Fabrik Budenheim și Hoechst AG, R.F.G., au pus la punct sisteme la scară industrială. Procedeul firmei Budenheim este specific pentru cadmiu, în timp ce cel al firmei Hoechst îndepărtează și alte metale (ex. cupru, plumb și mercur).

Tehnologiile cu solvenți de extracție sînt însă scumpe, și pot fi utilizate justificat numai dacă acidul și/sau impuritățile extrase pot fi înalt valorificate. Deoarece o parte din cadmiul din rocă trece în gips în producția de acid fosforic, rezolvarea problemei acestui subprodus solid poate să constituie o greutate în plus.

De aceea, a fost dezvoltat procedeul de cale umedă pentru acidul fosforic în Olanda la Technical University din Delft împreună cu DSM — care necesită să fie „pur", fără prezența cadmiului în acid, nici în gips sau în turta hemihidrat de pe filtru. Procedeul cuprinde maturația rocii fosfatice în acid fosforic cu limite de fosfat monocalcic în soluție. Pe această cale, treapta de dizolvare a rocii fosfatice este independentă față de treapta de cristalizare din tehnologia convențională a acidului fosforic. Îndepărtarea cadmiului se face cu rășini schimbătoare de ioni, după care sulfatul de calciu este precipitat printr-o metodă convențională prin adăugare de acid sulfuric.

Procedeul cuprinde diverse stadii de cristalizare și trei stadii de filtrare, realizîndu-se o eficiență pentru fosfați de 99%. Produsul hemihidrat poate fi, de asemenea, obținut cu conținut foarte scăzut de radon.

Fertilizer International, nr. 283, mar. 1990, p. 27

L.P.

# documentare

## CHIMIE FIZICĂ

**Studiul reacției Claus în prezență de catalizatori indigeni de fier pe suport din alumosilicați.** În cadrul lucrărilor de cercetare efectuate în Polonia în vederea înlocuirii catalizatorilor din import, pe suport din alumină, cu catalizatori indigeni pe suport din alumosilicați reziduali, în reacția Claus, s-a studiat influența Fe asupra gradului de conversie a $SO_2$ și $H_2S$ la temperatura de 453 K. S-a constatat că în prezența catalizatorilor modificați cu Fe, conversia $H_2S$ crește odată cu creșterea concentrației de Fe introdus și devine maximă la un conținut de Fe = 8% în greutate. Sînt prezentate rezultatele cercetărilor realizate într-un microreactor cu funcționare continuă.

ZIOLEK, M., WIECKOWSKA, J. și PIETRASZKIEWICZ, W., Przem Chem., 69, nr. 1, ian. 1990, p. 29.

T.A.

**Catalizatori de $Na_2O$-$MnO_x$-CuO pentru dehidrodimerizarea oxidativă a metanului.** În vederea obținerii etilenei prin dehidrodimerizare oxidativă a metanului s-au studiat catalizatori din oxizi micști cu formula $aNa_2O$-(1-$n$)$MnO_x$-$n$CuO, unde $a = 1$; 2; $0 \leqslant n \leqslant 1$, preparați prin amestecarea unor soluții de NaOH, $Mn(NO_3)_2$ și $Cu(NO_3)_2$, uscare, presare, cernere și, în final, calcinare la 1 020 K, în atmosferă de azot. Sînt prezentate rezultatele experimentale privind conversia metanului, randamentul și selectivitatea formării hidrocarburilor $C_2$ în funcție de $n$. S-a lucrat într-un reactor continuu, la temperatura de 1 020 K și raport volumetric aer/metan = 1. S-a găsit că la $n = 0{,}65$ toți parametrii studiați au valori maxime care depășesc valorile respective pentru catalizatorii binari $2Na_2O-MnO_x$ sau $2Na_2O-CuO$. Se expun unele considerente privind mecanismul reacției la suprafața catalizatorului și în faza gazoasă. Interpretările posibile ale influenței Cu asupra proprietăților catalizatorilor studiați sînt: a) existența unui echilibru al diferitelor stări de oxidare a cuprului și manganului bazată pe reversibilitatea modificărilor de selectivitate în funcție de compoziția fazei gazoase; acest lucru ar însemna că are loc formarea catalizatorului în faza inițială a reacției; b) mărirea vitezei de activare a metanului (formarea de radicali metil), ceea ce are ca urmare faptul că regenerarea catalizatorului devine faza determinată de viteză. În acest sens trebuie să se țină seamă de condensarea grupelor OH de suprafață și reoxidarea oxizilor metalici inferiori formați, cu oxigenul din faza gazoasă.

WOLF, D. și WENDT, G., Z. Chem., 30, nr. 2, febr. 1990, p. 77.

I.A.

**Noi dezvoltări de catalizatori de conversie de la instațaliile de amoniac.** Necesarul de abur pentru instalatiile de amoniac poate fi redus prin micșorarea raportului abur/(carbon de la reformenul primar), dar pot apărea unele dezavantaje pe flux la conversia la temperatură ridicată și joasă: formarea de produse secundare și creșterea căderii de presiune la conversia la temperatură ridicată, otrăvirea reversibilă a catalizatorului de conversie la temperatură joasă, concentrații de echilibru de CO mai ridicate la ambele faze de conversie. Pentru eliminarea acestor neajunsuri sînt propuse două soluții: modificarea catalizatorului clasic pe bază de fier prin promovarea cu cupru pentru a reduce cantitățile de produse secundare și mărirea activității. O soluție mai radicală folosește un catalizator de conversie pe bază de cupru, fără fier și crom, care elimină sinteza Fischer-Tropsch.

CARTENSEN J, H., BOGILD-HANSEN J. și PEDERSEN,P.S, Hdyroc. Process, 69, nr. 3. mar. 1990. p. 57.

T. S

**Studiul comparativ al conversiei etanolului și etilenei pe catalizator zeolitic ZSM-5.** Etanolul și etilena se transformă în benzină pe un catalizator zeolitic ZSM-5, la 250°C, dar randamentele sînt mai mici în cazul etanolului. Adăugarea de benzen determină formarea de tipuri diferite de alchilbenzeni. În ambele cazuri, în prezența benzenului, cresc randamentele în toluen și xilen, dovedind astfel absența unei reacții de metilare a intermediarilor. Prin aceasta se elimină posibilitatea metilării speciilor $C_2$ ca modalitate de formare a compușilor intermediari $C_3$, admițîndu-se posibilitatea cracării moleculelor formate. Rezultatele pot fi interpretate prin admiterea unei adsorbții mai puternice a etanolului decît a etilenei pe suprafața catalizatorului, blocînd simultan centrele de creștere a catenelor de carbon cît și centrele de cracare.

DASS, V. D. și ODELL, A. L., Can. J. Chem., 67, nr. 11, nov. 1989. p. 1 732.

T.S,

**Sinteza Fischer-Tropsch catalizată de un sistem $[N(Et)_3H]$ $[HFe_3-(CO)_{11}]$-hidroxid de metal alcalin pe un suport de $\gamma$-alumină.** S-a găsit că un sistem $[N(Et)_3H]$ $[HFe_3(CO)_{11}]-$, $[N(Et)_4][HFe_2-(CO)_8]-$ sau $[N(Et)_4][HFe(CO)_4]$-hidroxid de metal alcalin, pe un suport, reprezintă un precursor excelent de catalizator pentru obținerea olefinelor inferioare prin sinteza Fischer-Tropsch, într-un reactor continuu cu strat fix, de catalizator, la presiunea totală de 14 atm, raport $CO/H_2 = 1$, temperatura 320°C și viteza spațială de 2 300 $h^{-1}$. S-au investigat sistematic efectele metalelor alcaline din sistemul catalitic asupra activității acestuia și a selectivității pentru olefine inferioare. Pe măsura creșterii raportului molar metal alcalin/Fe, activitatea catalitică crește considerabil și atinge o valoare maximă caracterizată de ex. printr-o conversie efectivă de 41% a CO în hidrocarburi cu un catalizator $[N(Et)_3H][HFe_3(CO)_{11}]-KOH/\gamma-Al_2O_3$ conținînd 10% Fe, la un raport molar K/Fe = 0,26. Creșterea conținutului în metal alcalin îmbunătățește selectivitatea pentru olefine. Conversia maximă efectivă a CO a fost după cum urmează: K(41% la K/Fe = 0,26) $\simeq$ Cs (41% la Cs/Fe = 0,26) > Rb(40% la Rb/Fe = 0,36) > Na (37% la Na/Fe = 0,47) > Li (36% la Li/Fe = 0,79).

MITSUDO, T.-A., ISHIHARA, A. și WATANABE, Y., Ind. Eng. Chem. Res., 29, nr. 2, febr. 1990, p. 163.

I.A.

**Catalizatorul de molibden-cobalt-potasiu-crom pentru procesul de conversie a oxidului de carbon.** S-a elaborat un catalizator pentru conversia CO din gaze care conțin sau nu conțin combinații ale sulfului. A fost optimizat procesul de legare chimică a sulfului de către catalizator — sulfurarea catalizatorului — și s-a demonstrat importanța hotărîtoare a temperaturii finale a acestui proces. Temperatura finală optimă scade cu micșorarea conținutului de CO în gazul supus conversiei și cu scăderea încărcării catalizatorului cu gaz. Sulfurarea catalizatorului poate fi realizată fără folosirea de instalații suplimentare exterioare, prin introducerea sulfului împreună cu catalizatorul. Folosirea catalizatorului nou elaborat permite atingerea unei conversii cantitative a CO dintr-un gaz cu azot, ce conține 2,60% în volume CO, la presiune atmosferică, temperatura de 473 K și încărcarea catalizatorului de 400 $Nm^3$ gaz/$m^3$.h; o conversie cantitativă s-a realizat și în cazul unor amestecuri de gaze cu un conținut de CO pînă la 40%, la temperatura de 523 K, presiunea de 2,0 MPa, încărcarea catalizatorului de 5 000 $Nm^3/m^3$.h și raport molar $H_2O:CO = 3{,}0$. Dacă se lucrează la 1,0 MPa sau o încărcare de 8 500 $Nm^3/m^3$.h are loc o scădere neînsemnată a activității catalizatorului. Catalizatorul cercetat are o activitate ridicată în procesul de conversie a CO și poate fi folosit în diverse procese în care este necesară o reducere substanțială a conținutului de CO atît în gaze ce conțin combinații ale sulfului cît și în cele fără sulf.

SZTUBA, Z., RADOMYSKI, B. și STEININGER, M., Przem. Chem., 69, nr. 1, ian. 1990, p. 18.

T.A.

**Constantele spectroscopice și derivatele energiei potențiale pentru moleculele diatomice ale halogenurilor alcaline.** Derivatele energiei potențiale au fost obținute direct din valorile experimentale ale constantelor spectroscopice pentru halogenurile alcaline diatomice. S-a constatat că aceste derivate sînt utile pentru prezicerea valorilor mai precise ale constan-

tei spectroscopice de ordin superior ($\beta_e$). Unele relaţii noi, care demonstrează influenţa distanţei internucleare asupra derivatelor energiei potenţiale, au fost studiate pe baze empirice. S-a făcut o tentativă de interpretare a acestor relaţii pe baza potenţialelor interionice.

SANGACHIN, A. A. S. şi SHANKER, J., Can. J. Phys., 67, nr, 10, oct· 1989, p. 974.

T.S.

**Studii fizico-chimice pe amestecuri de solvenţi. Studii de densitate şi viscozitate ale formaţilor metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase în amestecturi de acid formic şi acetonitril.** S-au măsurat, la 303,15 K, viscozităţile şi densitatea formaţilor de litiu, sodiu, potasiu, calciu şi bariu, în amestecuri de acid formic şi acetonitril, care conţin 100, 80 şi 20% acid formic. Rezultatele experimentale privind viscozitatea au fost analizate utilizînd ecuaţia Jones-Dole. Parametrii de activare ai fluidelor vîscoase au fost obţinute pe baza mecanismului curgerii vîscoase. Au fost estimate volumele molare aparente ale acestor electroliţi la diferite concentraţii, ajungîndu-se la concluzia că ei se comportă ca promotori de structură.

CHOWDOJI, RAO, K., SUBHA, M. C. S. şi BRAHMAJI RAO, S., J. Indian Chem. Soc., 66, nr. 7, iul. 1989, p. 451.

T.S.

**Solubilitatea amoniacului în cloroform.** S-a măsurat solubilitatea amoniacului în cloroform la mai multe presiuni, la trei temperaturi (25, 30 şi 35°C). Rezultatele acestor determinări au fost analizate în funcţie de legea lui Henry, care se aplică dizolvării simple de tip B(g) = B (dizolvat), şi de constanta de echilibru *K* pentru echilibrul formării complexului în faza lichidă, care este reprezentat de ecuaţia A + B = AB, în care A şi B reprezintă cloroformul şi, respectiv, amoniacul. Confirmînd datele analizei, solubilitatea amoniacului în cloroform este mai mare decît în tetraclorură de carbon, în care nu se pot forma complecşi prin legături de hidrogen.

SMITH, J. F., Can. J. Chem., 69, nr. 12, dec. 1989, p. 2 213.

T.S.

**Difuziunea cuplată a butanolului solubilizat în micele apoase de dodenilsulfat de sodiu.** Au fost măsuraţi coeficienţii de interdifuziune ternară a zece compoziţii ale sistemului dodenilsulfat de sodiu (NaDS) + 1-butanol (BuOH) + apă, la 25°C. Difuzivitatea BuOH în acest sistem este mai mică decît în apă pură deoarece aproximativ jumătate din alcool este solubilizat în micele de NaDS care difuzează lent. În mod surprinzător, difuziunea componentului NaDS transportă numai cantităţi minore de BuOH. Difuziunea componentului BuOH produce un transport cuplat de NaDS. Deşi BuOH adăugat măreşte viscozitatea soluţiei şi dimensiunea micelelor, difuzivitatea componentului NaDS nu se modifică mult. Metoda difuziunii restrînse, dezvoltată de Harned pentru determinarea difuzivităţii electrolitice, este extinsă pentru sisteme electroliţi + neelectroliţi.

LEAST, D. G., Can. J. Chem., 68, nr. 1, ian. 1990. p. 33.

T.S

**Modelarea adsorbţiei unor amestecuri organice binare din soluţie apoasă pe un cărbune activ în pat fix. II. Curbele de străpungere pentru amestecuri fenol-indol, măsurate şi calculate, pe cărbunele activ AG 3.** În prima parte a lucrării a fost derivat un nou model matematic pentru calcularea curbelor de străpungere (CS) a unor amestecuri binare din soluţie apoasă, luîndu-se în consideraţie o structură biporoasă drept structură a porilor (micropori, supermicropori) cărbunelui activ. Acest model conţine patru cazuri speciale. Modelul I: difuziune prin pelicula de la suprafaţă; un domeniu de pori fără coeficienţi de difuziune încrucişată. Modelul II: difuziune prin pelicula de la suprafaţă; un domeniu de pori cu coeficienţi de difuziune încrucişată (model după Merk şi Schlünder). Modelul III: difuziune prin pelicula de la suprafaţă; două domenii de pori; fără coeficienţi de difuziune încrucişată. Modelul IV: difuziune prin pelicula de la suprafaţă; două domenii de pori; cu coeficienţi de difuziune încrucişată în micropori. În lucrarea prezentă sînt verificate cu noul model CS stabilite experimental pentru amestecurile binare fenol-indol, la două raporturi diferite de concentraţii. Măsurătorile au fost efectuate cu o aparatură descrisă anterior, atît pentru CS ale fenolului şi indolului luate individual cît şi ale amestecului indol-fenol, pe cărbunele activ AG 3, un cărbune din U.R.S.S. folosit pentru purificarea apelor. S-a constatat că cu modelul I nu se pot potrivi CS. Cu modelul II, care ţine seamă de coeficienţii de difuziune încrucişată, se reuşeşte o bună verificare a experimentărilor, dar coeficienţii de difuziune ai componentelor individuale nu pot fi preluaţi, aceasta realizîndu-se de abia cînd se ţine seamă de un al doilea domeniu de pori, adică în cazul modelului III; concentraţia la alimentare a componentelor, în amestec şi individuale, trebuie să corespundă. Dacă raportul de concentraţii ale componentelor se găseşte în jur de unu, trebuie să se ţină seamă de influenţarea reciprocă prin cofiecienţii de difuziune încrucişată, cazul modelului IV; la un exces de fenol faţă de indol, adaptarea se poate face fără luarea în considerare a coeficienţilor de difuziune încrucişată, cazul modelului III. Luarea în consideraţie a unui al doilea domeniu de pori (modelul III) a condus la explicaţia că fenolul componenta mai slab adsorbită, este înlocuită în supermicropori de indol, componenta mai puternic adsorbită. La un exces de fenol, faţă de indol, depăşirea concentraţiei de fenol se diminuează şi o bună adaptare poate fi realizată chiar cu modelul bipolar, fără coeficienţi de difuziune încrucişată.

RESCHKE, G., GELBIN, D. şi STACH, H., Chem. Tech. (Leipzig), 43. nr. 3, mar. 1990, p. 108.

E.B.

**Studii electrochimice cu privire la pelicule de poli(mercapto-hidrochinone) şi poli(mercapto-*p*-benzochinone) preparate prin polimerizare electrochimică. IV. Prepararea unor microparticule de paladiu pe o peliculă de polimer.** Într-o lucrare anterioară, autorii au studiat prepararea unor pelicule conducătoare de electricitate din hidrochinonă/*p*-benzochinonă (SQ) prin electrooxidarea mercaptobenzochinonei. Drept electrod-suport s-a folosit carbon sticlos. S-a constatat că pe pelicula de SQ pot fi legaţi o grupă mercapto şi/sau un inel de piridină prin reacţii de adiţie la partea de chinonă din pelicula de SQ. Grupa mercapto şi inelul de priridină pot fixa diverşi ioni de metale formînd o varietate de complecşi de tiolaţi, respectiv de piridină. Prezenta lucrare se referă la nucleaţia/creşterea unor particule de Pd (de ordinul microgramelor) pe pelicule de SQ modificate chimic (cu un complex fie de tiolat, fie de piridină), înainte de electrodepunere, precum şi pe particule nemodificare chimic, ceea ce s-a realizat prin electroreducerea clorurii de paladiu ($PdCl_2$) în soluţie acidă. Pentru formarea microparticulelor de Pd s-a aplicat o electroliză cu potenţial controlat. S-a constatat că nucleaţia/creşterea microparticulelor de Pd este favorizată de modificarea chimică a peliculei polimere de SQ. Particulele de Pd pe electrodul modificat cu complexul de piridină sînt dispersate strîns şi au formă sferică, pe cînd cele de pe electrodul modificat cu complexul de tiolat au formă neregulată. Există o netă diferenţă, în ceea ce priveşte nucleaţia/creşterea microparticulelor de Pd, între SQ—Py—Pd şi SQ—S—Pd; mecanismul detaliat care să explice această diferenţă nu este încă cunoscut. Ambii electrozi preparaţi în modul arătat manifestă o înaltă activitate faţă de generarea de hidrogen la suprafaţa lor şi o bună stabilitate în soluţie acidă.

ARAI, G., MATSUMOTO, K., MUROFUSHI, T. şi YASUMORI, I· Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, nr. 1, ian. 1990, p. 121.

E.B.

**O metodă electrochimică pentru măsurarea hidrogenului în reactoare gaz-lichid.** Pentru proiectarea unor reactoare gaz-lichid limitate de difuziune trebuie să se cunoască valorile pentru viteza transferului de masă al hidrogenului între faza gazoasă şi cea lichidă, deoarece transportul de masă poate fi determinant pentru conversia globală în reactor. În articol se descrie modul de transformare a unui electrod de oxigen, polarografic, acoperit cu o membrană, într-un electrod de hidrogen. Testările presiunii parţiale de hidrogen în diferite amestecuri $H_2—N_2$, cu ajutorul electrodului $pH_2$ au arătat că tensiunea, măsurată după întărire, este, în întregul

domeniu investigat, proporţională direct cu concentraţia (în volume) de hidrogen şi, deci, şi cu presiunea parţială de hidrogen. Se descrie utilizarea unui sensor pentru $H_2$ în vederea măsurării coeficienţilor de transfer de masă a $H_2$ într-o coloană cu bule care funcţionează cu lichide organice. Valorile coeficienţilor de transfer de masă, $k_L\alpha$, calculate cu luarea în considerare a comportării în timp a electrodului, sînt semnificativ mai mari în cazul hidrogenului, în comparaţie cu oxigenul, în aceleaşi condiţii. Ca posibilităţi de aplicare a sensorului $pH_2$ se prezintă: măsurarea presiunilor parţiale de hidrogen în medii care nu distrug membrana din PTFE, determinarea coeficienţilor de difuziune a hidrogenului în diferite lichide etc. şi, în special, în biotehnologie.

RODEMERCK, U. şi WINKLER, K., Chem. Tech. (Leipzig), 42, nr. 3, mar. 1990, p. 121.

E.B.

**Studiul hidrocarburilor policondensate ca acceptori de hidrogen la temperatură joasă.** Au fost examinaţi, prin metoda polarografică diferenţială de plus, cu electrod de carbon, următorii compuşi aromatici policiclici: antracen (A), piren (P), fenantren (F), naftalină (N) şi trifenilen (T) şi amestecuri binare şi ternare A—N, P—N, A—P—N, A—P—F. Amestecurile au fost examinate în condiţii reductive. Compuşii unitari au fost examinaţi şi în mod oxidativ. În ambele cazuri, potenţialele de vîrf obţinute şi cele de semiundă confirmă reversibilitatea proceselor de electrod şi se corelează cu nivelele de energie ale orbitalilor de funcţie ale compuşilor, cu excepţia trifenilului. Pe de altă parte, amplitudinea picului este compatibilă cu transferul de electrod a doi electroni în cazul A, P, N şi T şi patru electroni în cazul F, demonstrînd analogia între reducerea polarografică şi hidrogenarea termocatalitică la temperaturi moderate

NUZZI, M., Riv. dei Comb., 43, nr. 11—12, nov.-dec. 1989, p. 361.

T.S.

**Oxidarea izobutenei pe un catalizator multicomponent de oxizi depuşi pe un suport din silice.** Într-un reactor izoterm continuu s-a studiat oxidarea catalitică a izobutenei pe un catalizator multicomponent de oxizi depuşi pe silice, la presiune atmosferică şi temperatură în intervalul 588—648 K. La oxidare, din izobutenă se formează prin reacţii paralele metacroleină, acetonă, CO şi $CO_2$; la conversii ridicate, din produsele de reacţie nestabile se formează, în etape consecutive, alcoolul metalilic, acidul acetic şi etanalul. Vitezele de formare a metacroleinei, CO şi $CO_2$ sînt independente de presiunea parţială a izobutenei, în timp ce reacţia de formare a acetonei este de ordinul 1 faţă de izobutenă şi de ordinul 1,5 faţă de oxigen. În condiţiile de reacţie în care s-a lucrat, la concentraţii de izobutenă peste 5% în volume, metacroleina se formează conform unui mecanism redox în care reoxidarea catalizatorului reprezintă etapa determinantă de viteză. Acetona se formează cu participarea oxigenului adsorbit printr-un mecanism Langmuir-Hinshelwood, iar CO şi $CO_2$ prin amîndouă mecanismele menţionate. Prezenţa aburului în amestecul de reacţie duce la creşterea atît a conversiei de izobutenă cît şi a selectivităţii pentru metacroleină, ceea ce se ilustrează prin rezultate experimentale. Rolul aburului în oxidarea selectivă a izobutenei se discută în mod special.

LOPEZ NIETO, J. M., BURGA, E. A. şi KREMENIC, G., Ind. Eng. Chem. Res., 29, nr. 3, mar. 1990, p. 337.

I.A.

## CHIMIE ANALITICĂ

**Determinarea spectrofotometrică a fierului ca fier(II).** Este descrisă o metodă spectrofotometrică de determinare a fierului. Complexul roşu format între fier(II), tiocianat şi bromura de cetiltrimetilamoniu poate fi extras în benzen. Adăugarea de borat produce creşterea intensităţii culorii. Absorbanţa, măsurată la 475 nm, arată un răspuns liniar pînă la 1,5 ppm. fier. S-au studiat absorbitivitatea molară a complexului, senzitivitatea Sandell şi fenomnele de interferenţă cu unii ioni metalici. S-a determinat fierul într-un amestec sintetic.

PARIA, P. K., THOKDAR, T. K. şi MAJUMDAR, S. K., J. Indian Chem. Soc., 66, nr. 7, iul. 1989, p. 465.

T.S.

**O metodă rapidă de determinare a calităţii glucosinolatului din şroturi de rapiţă după extracţie, prin determinare de sulf total cu ajutorul spectroscopiei de fluorescenţă cu raze X.** Se propune o metodă nouă de determinare a calităţii şroturilor de rapiţă după extracţie, care permite stabilirea conţinutului de glucosinolat din seminţe de rapiţă iniţial folosite pentru obţinerea uleiului. Principiul propus de „reidentificare" presupune o dependenţă liniară dintre conţinutul total de glucosinolat într-un lot de seminţe şi posibilităţile de utilizare a şrotului pentru furaje, fără să furnizeze informaţii directe privind toxicologia acestuia. Metoda constă din determinarea conţinutului de sulf total prin analiza cu ajutorul spectroscopiei de fluorescenţă cu raze X. Procedeul cuprinde patru operaţii simple, şi anume: încălzirea şrotului într-un cuptor cu microunde, măcinarea, tabletarea şi măsurarea intensităţii radiaţiei S-Kα cu ajutorul unui spectrometru cu raze X, durata totală a acestora fiind de 3—5 minute pentru o probă. Se descriu în detaliu aparatura, materialele folosite şi modul de lucru aplicat, ca şi evaluarea algoritmilor de calcul al conţinutului total de glucosinolat în seminţele iniţiale din conţinutul de sulf total în şrotul prelucrat. Se descriu rezultatele unor experimente model care confirmă aplicabilitatea metodei propuse.

SCHUNG, E. şi HANEKLAUS, S., Fat Sci. Technol., 92, nr. 2, febr. 1990, p. 57.

I.A.

**Determinare rapidă termometrică a conţinutului de sulfat, potasiu şi magneziu în săruri folosite ca îngrăşăminte.** După o scurtă caracterizare a dezavantajelor metodelor de analiză folosite în mod curent în industria sărurilor de potasiu, se descrie aplicarea analizei prin titrare termometrică cu ajutorul unei aparaturi din Ungaria. Metoda se recomandă în mod special pentru analize rapide şi pentru determinarea concentraţiilor mai ridicate, cum este cazul în industria de potasiu. Se descrie în mod detaliat principiul metodei, modul de lucru şi rezultatele obţinute, în comparaţie cu procedee uzuale. Aceste date demonstrează că metoda titrării termometrice poate fi recomandată ca metodă analitică rapidă pentru determinarea conţinutului de sulfat, potasiu şi magneziu în îngrăşăminte chimice.

LORENZ, E şi JOHL, W., Z Chem., 30 nr. 1, ian. 1990, p. 34

I.A.

**Determinarea acidului glioxilic cu ajutorul izotachoforezei capilare.** S-a elaborat o metodă de determinare a acidului glioxilic sub formă de soluţie apoasă 50% sau de produs cristalin (monohidrat) prin izotachoforeză capilară. S-a folosit o aparatură simplă Agrofor cu o singură capilară, lucrîndu-se la $pH = 4{,}05$ cu ionii de clorură de acetat; cu ajutorul acestei tehnici o analiză se efectuează în 15 min, cu obţinerea unor rezultate reproductibile. Metoda permite determinarea conţinutului de substanţă activă în prezenţa anionilor altor acizi, de ex. sulfuric, oxalic sau glicolic; ea se recomandă pentru controlul de rutină al fabricaţiei în laboratoarele uzinale.

DOSTAL, V. şi STRANSKY, Z., Chem., Prum., 40, nr. 1, ian. 1990, p. 31.

T.A.

**Cu privire la caracterizarea analitică, prin cromatografie de gaze, capilară, a unor baze piridinice provenite din cărbuni.** Fracţiunile de distilat cu puncte de fierbere ridicate ale bazelor piridinice provenite din cărbuni bruni reprezintă un amestec format din multe componente, din care cauză, pentru caracterizarea lor analitică, s-a aplicat cromatografia de gaze, capilară. Drept coloane capilare s-au folosit capilare din sticlă moale acoperite cu faze staţionare, inactive, cu polarităţi diferite (elastomerul siliconic OV-1; Carbowax 20 M). În vederea imobilizării, ambele faze de separare au fost reticulate printr-un tratament special al coloanelor

capilare (acţiunea peroxidului de dicumil, respectiv radiaţia γ). Temperatura coloanelor a fost 70°C, pentru fază staţionară I (elastomer siliconic OV-1, reticulat), şi 80°C, pentru faza staţionară II (Carbowax 20 M, reticulat). Gazul purtător a fost azot. Vîrfurile cromatogramelor au fost identificate atît prin indicii de reţinere, determinate experimental, respectiv prin indicii de reţinere şi diferenţele între indicii de reţinere, stabilite prin interpolări şi extrapolări, cît şi prin relaţiile structură-valoarea reţinerii, determinate. Sînt prezentate rezultatele studiului efectuat cu ajutorul cromatografiei de gaze, capilare, pe o fracţiune de baze piridinice industriale, brute, formate din diferiţi omologi alchilaţi ai piridinei. Aceste rezultate arată superioritatea metodei prezentate, în comparaţie cu metodele aplicate pînă în prezent pentru caracterizarea analitică a bazelor piridinice.

ZIMMERMANN, V., JÄGER, G. şi KLEPEL, G., Chem. Tech. (Leipzig) **42**, nr. 3, mar. 1990, p. **117**.

E.B.

**Analiza, pe grupe de compuşi, a unor amestecuri de hidrocarburi cu ajutorul cromatografiei de lichide de înaltă performanţă. III. Studiul unor fracţiuni de hidrocarburi provenite din drojdiile unor distilate petroliere şi dintr-o biomasă pe bază de metanol.** Obţinerea industrială de albumine microbiene pe bază de ţiţei, gaze naturale, metanol şi produse agricole reziduale poate fi considerată o completare, respectiv o alternativă, la obţinerea albuminelor de provenienţă agricolă. Această biomasă monocelulară reprezintă furaje albuminoase foarte valoroase şi deschide noi posibilităţi pentru mărirea producţiei animaliere. Aceste noi produse trebuie să răspundă unor cerinţe severe referitoare la calitate. La drojdiile furajere se ridică în special problema cunoaşterii conţinutului de hidrocarburi şi compoziţiei acestora. Autorii au aplicat metoda cromatografiei de lichide de înaltă performanţă (HPLC), descrisă în partea I a studiului, pentru determinarea, pe grupe de compuşi, a hidrocarburilor saturate, aromatice mono- şi diciclice, fluorenelor şi fenantrenelor din fracţiunile de hidrocarburi existente în drojdii — cultivate pe un distilat petrolier cu domeniul de fierbere 240—360°C — şi dintr-o biomasă bacteriană pe bază de metanol. S-au urmărit corelaţiile existente între compoziţia extractantului şi repartizarea, respectiv conţinutul, grupelor de compuşi. În cazul drojdiilor cultivate pe distilatul petrolier, drept extractant s-au testat: benzină-(apă), benzină-etanol-apă, benzină-metanol, metanol. Analizîndu-se tipurile de hidrocarburi din grupele individuale, s-a constatat o reţinere preferenţială a aromaticelor în timpul fermentaţiei. Selectivitatea pentru extracţia aromaticelor creşte cu polaritatea extractantului în ordinea: benzină—benzină-etanol-apă — benzină-metanol — metanol. În cazul biomasei bacteriene pe bază de metanol, fracţiunea de hidrocarburi izolată nu a putut fi analizată pentru aromatice, prin aplicarea metodei HPCL, deoarece aceste hidrocarburi sînt prezente ca urme şi timpii lor de reţinere se suprapun cu cei ai hidrocarburilor terpenice, existente în cantităţi mai mari, astfel încît în cromatogramă nu pot fi sesizate. Cu ajutorul unei metode spectrometrice în UV a fost, însă, posibilă determinarea conţinutului global de aromatice de 0,007% din biomasă.

GEY, M., RIIS, V., BIEDERMANN, W. şi MARTIN, S., Chem. Tech. (Leipzig,) 42, nr. 3, p. 115.

E.B.

## CHIMIE ANORGANICĂ

**Extracţia cu solvent a paladiului (II) şi platinei (IV) cu acid N,N-dioctilsucinamic din medii apoase de clorură.** În continuarea studiilor lor anterioare referitoare la extracţia cu N,N-dioctilglicină, autorii au sintetizat acidul N,N-dioctilsuccinamic (notat prescuratat HR) din anhidridă succinică şi dioctilamină după o metodă convenţională. În prima etapă au fost investigate capacităţile de extracţie calitativă a HR pentru diverse metale din soluţii apoase de acid clorhidric. S-a stabilit că produsul are selectivitate mare pentru Pd(II), Pt(IV) şi Hg(II) pe alte metale de bază: Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Fe(III), Al(III) şi Ga(III). În continuare a fost efectuat un studiu cantitativ cu privire la echilibrele de extracţie a Pd(II) şi Pt(IV) din medii de soluţie apoasă de acid clorhidric cu HR în toluen şi a fost măsurată masa moleculară aparentă a extractului HR, pentru a se putea elucida relaţia stoichiometrică a reacţiilor de extracţie şi a se evalua constantele echilibrelor de extracţie. S-a stabilit că HR dimerizează parţial în toluen; constanta de dimerizare a fost evaluată a fi $K_d = 200 \pm 36$ dm$^3$ mol$^{-1}$. Speciile de Pd(II) şi Pt(IV) extrase cu HR sînt $PdR_2$ şi $PtCl_4 \cdot 2HR$; constantele echilibrului de extracţie au fost evaluate a fi $K_{e,Pd} = 0{,}11 \pm 0{,}03$ (mol·dm$^{-3}$)$^5$ şi $K_{e,Pt} = 27{,}7 \pm 3{,}7$ mol·dm$^{-3}$. Studii spectroscopice au condus la concluzia că extractantul acţionează diferit pentru Pd(II) şi Pt(IV), dînd naştere la un complex chelatic, respectiv la un complex de solvatare.

TSUCHIMOTO, M., KITA, M., MONOYAMA, M. şi FUJITA, J., Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, nr. 1, ian. 1990, p. 227.

E.B.

**Sinteza unor compuşi de intercalare acid polisilicic stratificat — acrilamidă şi polimerizarea în spaţiile între straturi.** În lucrările lor anterioare, autorii au intercalat în montmorilonit şi caolinit acrilamidă, care a fost polimerizată între straturile de mineral. În prezentul studiu, acrilamida a fost intercalată în spaţiile dintre straturi de acizi polisilicici, H-magadiit ($H_2Si_{14}O_{29} \cdot xH_2O$) şi H-kenyait ($H_2Si_{20}O_{41} \cdot xH_2O$), unde a fost polimerizată. Rezultatele obţinute au fost comparate cu cele ale compuşilor de intercalare montmorilonit — şi caolinit — poliacrilamidă. S-a constatat că atît H-magadiitul cît şi H-kenyaitul pot intercala acrilamida în spaţiile între straturi, atunci cînd sînt tratate cu soluţii apoase, saturate, de acrilamidă, dar în cazul compusului de intercalare H-magadiit-acrilamidă, o parte din moleculele de acrilamidă, dispuse la suprafeţele dintre straturi, oligomerizează din cauza mariі aciditaţi la suprafaţa H-magadiitului. La un tratament termic, aplicat compuşilor de intercalare acid polisilicic stratificat — acrilamidă, acrilamida polimerizează în spaţiile dintre straturi. O parte din acrilamidă este însă eliminată în timpul tratamentului termic. Formarea compuşilor de intercalare a fost stabilită pe baza rezultatelor obţinute la difracţia razelor X, spectrelor în IR, $^{12}C$—CP MAS, RMN, analize termodiferenţiale şi analize chimice.

YANAGISAWA, T., YOCOYAMA, C., KURODA, K. şi KATO, C. Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, nr. 1, ian. 1990, p. 47.

E.B.

**Sintezele şi proprietăţile unor complecşi de cupru (II) ai agenţilor tensioactivi amfoterici, N-alchil-β-alanine.** Agenţii tensioactivi amfoterici de tip amino-acid pot forma complecşi stabili cu metale tranziţionale. Într-un studiu anterior, autorii au stabilit că N-dodecil-β-alanină (NDA) şi clorura de cupru (II) formează un complex cristalin, cu compoziţia (Cu):2(NDA), numai prin simplă amestecare în soluţie apoasă diluată, şi au sugerat că substituentul alchilic are un rol important la formarea complexului. În prezentul studiu, ei caută să elucideze efectul lungimii catenei alchilice asupra proprietăţilor complecşilor de cupru (II) şi N-alchil-β-alaninei (NAA). S-au folosit complecşi de N-alchil-β-alanină cu cupru (II) în care numărul de atomi de carbon din catena alchilică, $n$, a fost 2, 4, 6, 8, 10, 12. Proprietăţile şi structurile acestor complecşi albaştri au fost stabilite pe bază de: analize elementare, analize termice, spectre electronice de reflecţie difuză, spectre de reflecţie în IR şi IR îndepărtat, difracţie de raze X. Pe baza rezultatelor obţinute s-a dedus că: toţi complecşii conţin un ion de cupru (II) şi două molecule de NAA, $Cu(NNA)_2.2H_2O$; ei au o structură laminată în stare cristalină; între distanţele în lungime ($d$, în nm) a structurii laminate şi numărul atomilor de carbon, $n$, din substituenţii alchilici există relaţia: $d = 0{,}135n + 0{,}62$. Se conclude că moleculele complecşilor de cupru(II) ai NAA obţinuţi au o configuraţie trans în raport cu coordinarea plană, pătrată, a doi atomi de azot şi doi atomi de oxigen faţă de atomul de cupru (II), central; ele sînt extinse şi paralele cu linia normală a planelor laminate în cristal. Pentru dispoziţia moleculelor în complecşi se propune un model cu multe straturi, diferit de cel propus pentru cristalele săpunurilor de metal, (la care distanţa în lungime a moleculelor este cam de două ori mai mare decît lungimea catenei

alchilice a acestora), cristale lichide liotropice etc. Din modelul molecular propus rezultă că configurația *cis* suferă de o împiedicare sterică cnosiderabilă.

NAKAMURA, A., KOSHINUMA, M. și TAJIMA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, nr. 1, ian. 1990, p. 116.

E.B.

**Solvatarea și complexarea metalelor în amestecuri apă—acid fluorhidric.** A fost studiată comportarea electrochimică a staniului, cadmiului, plumbului și taliului în amestecuri apă—acid fluorhidric. Nu se observă formarea complecșilor de fluorură de staniu. Staniul formează doi complecși fluoruraţi, $SnF_2$ și $SnF^{4+}$, în amestecuri cu concentrații de HF sub 60%. Complexul $SnF_2$ este suficient de puternic pentru a împiedica formarea complecșilor cloruraţi. Pentru ionul $Sn^{4+}$ a fost demonstrată formarea complecșilor $SnF_6^{2-}$ și $SnF_5^-$. Tăria relativ ridicată a complecșilor fluoruraţi se reflectă bine asupra funcției Ro(M). Toate metalele studiate (Sn, Cd, Pb și Tl) sînt mai puțin solvatate în amestecuri apă—HF decît în apă, cu excepția staniului, la care complexarea prin ion fluorurat este importantă. La concentrații ridicate de HF, specia $HF_2$ pare să devină specia complexantă.

BEAUDOIN, R. și MENARD, H., Can. J. Chem., 68, nr. 1, ian. 1990, p. 5.

T.S.

## CHIMIE ORGANICĂ

**Efectele variabilelor de reacție asupra randamentelor în acid acrilic și acrilat de metil la reacția acidului acetic cu metanol în prezență de oxigen.** Cînd un amestec de acid acetic și metanol este trecut peste un catalizator adecvat (în cazul de față s-a folosit un oxid ternar V-Ti-P, în raport atomic 1:2:6), în prezență de oxigen gazos, o parte din metanol este oxidat la formaldehidă, care reacționează apoi cu acidul acetic și acetatul de metil formînd acid acrilic și acrilat de metil. Pentru a mări randamentele în aceste două produse de condensare aldolică — acid acrilic și acrilat de metil — și pentru o mai bună înțelegere a reacției, autorul a investigat efectele variabilelor de reacție asupra randamentelor, ținînd seamă că nu există informații detaliate cu privire la reacție. Au fost urmărite performanța catalizatorului din oxid de V-Ti-P, influența concentrației în oxigen, și în metanol, influența vitezei de alimentare și cea a duratei de contact. S-a lucrat într-un sistem cu flux continuu. S-a constatat că randamentele în acid acrilic și acrilat de metil ating 45 și respectiv 20% mol, cu o selectivitate de 89% mol raportată la acid acetic; selectivitatea este aproape 100% cu condiția ca suma celor două randamente să nu depășească 35% mol. La conversii mici, se formează predominant acetat de metil și formaldehidă; pe măsură ce reacția înaintează și metanolul este consumat, acetatul de metil și acrilatul de metil sînt hidrolizați la acizii respectivi și metanol. Cea mai bună performanță catalitică se realizează la un raport molar oxigen/metanol de 0,5—0,75; randamentul în acid acrilic în raport cu acrilatul de metil crește cînd crește concentrația de oxigen. La creșterea concentrației de metanol, randamentul în acid acrilic descrește, în timp ce cea în acrilat de metil crește; suma celor două randamente descrește cu descreșterea concentrației de metanol la temperaturi sub 320°C, dar crește la temperatruri peste 360°C. Influența vitezei de alimentare asupra randamentului este mică, cu excepția unei conversii mari a acidului acetic. Performanțe catalitice mai bune se realizează la un lung timp de contact și la temperatură scăzută decît la un scurt timp de contact și temperatură ridicată.

FUJITA, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 93, nr. 1, ian. 1990, p. 203.

E.B.

**Cercetări de laborator privind sinteza peroxidului de dicarbonat de di-2-etilhexil.** S-au întreprins cercetări de laborator în vederea stabilirii unei metode corecte de oxidare, modului de păstrare și de prevedere a pericolelor la manevrarea produsului din titlu, utilizat ca inițiator al reacțiilor radicalice, nestabil la temperaturi de peste 0°C. S-a găsit că pentru a obține un produs cu conținut ridicat de oxigen activ, oxidarea cloroformatului de 2-etil-hexil la peroxid de dicarbonat trebuie condusă în intervalul de temperatură de 10—20°C cu o soluție de $H_2O_2$ de peste 22%. S-a constatat, de asemenea, că o stabilitate satisfăcătoare a produsului în timpul depozitării poate fi asigurată prin utilizarea unor soluții de peroxid de dicarbonat de di-2-etilhexil de 50—70% la temperaturi sub 0°C.

PISARZEWSKA, E., IWANSKI, L. și POKORSKA, Z., Przem. Chem. 69, nr. 1, ian. 1990, p. 32.

T.A.

**O sinteză nouă a derivaților de tieno [2,3-d] tiazol.** Prin ditiocarboxilarea derivaților acidului N-alchil-S-alchil-ditiocarbamoilacetic se obțin 2-tioxo-1,3-tiazolin-5-tiolați (I); în mod analog, din esterii acidului bis-(metiltio)metileniminoacetic se obțin 2-metilito-1,3-tiazol-5-tiolați (II). Compușii I și II se pot alchila cu halogenuri de formula $A—CH_2—Hal$ rezultînd derivații substituiți la S tiolic cu gruparea $A—CH_2$. Dacă substituentul A este puternic electronegativ și activează în suficientă măsură gruparea metilen, derivații menționați, sub acțiunea bazelor, ca de exemplu etoxidul de sodiu, suferă o condensare Dieckmann sau o ciclizare Thorpe. În acest mod s-au sintetizat șase tieno (3,2-d] tiazolin-2-tione și trei tieno (3,2-d] tiazoli; toate substanțele noi obținute au fost caracterizate prin puncte de topire, analiză elementară, spectre în IR și RMN.

AUGUSTIN, M., DOLLING, W. și KINDT, P., Z. Chem., 30, nr. 1, ian. 1990, p. 18.

I.A.

**Oxidarea acidului lactic în mediu puternic acid.** S-a studiat oxidarea acidului lactic cu acid cromic la concentrații ridicate de $HClO_4$, $HNO_3$ și $H_2SO_4$. S-a observat că viteza de reacție depinde nu numai de aciditatea mediului, dar, de asemenea și de natura acidului mineral. Utilizarea criteriului Bunnett și Bunnett—Olsen și a conceptului excesului de aciditate permite să se propună un mecanism de reacție de tip A-2, etapa determinantă de viteză fiind un proces bimolecular în care apa participă ca agent nucleofil. Au fost determinate entalpia și entropia de activare, a căror descreștere cu creșterea acidității mediului sugerează existența unui efect de compensație.

ALVAREZ-MACHO, M.-P. și MONTEQUI-MARTIN, M. I., Can. J. Chem., 68, nr. 1, ian. 1990, p. 29.

T.S.

**Hidratarea cu oxidare-reducere, pe cale catalitică, a olefinelor cu oxigen molecular în prezență de complecși de bis (1,3-dicetonato) cobalt (II).** Într-o comunicare anterioară, autorii au arătat că diferite olefine pot fi oxigenate cu ușurință la produsele de hidratare corespunzătoare (alcooli), alături de produse minore, cetone și produse de reducere (alcani) cînd se folosește bis (acetilacetonato) cobalt (II) drept catalizator. Astfel, cînd 4-fenil-1-butena este tratată cu oxigen molecular în 2-propanol (solvent), la 75°C, în prezență de cantități catalitice de bis (acetilacetonato) cobalt (II), Co $(acac)_2$, rezultă produsul de hidratare corespunzător, anume 4-fenil-2-butanol (randament — 46%), alături de 4-fenil-2-butanonă (randament — 8%) și 1-fenilbutan (randament — 17%). În prezenta lucrare se studiază mărirea randamentelor în produse de hidratare obținute cu catalizatori din complecși de cobalt (II), precum și influența structurii liganzilor din complecși de bis-(1,3-dicetonato) cobalt (II). Se confirmă că complecșii de bis (1,3-dicetonato) cobalt(II) catalizează reacția olefinelor cu oxigen molecular (oxidant) în alcool secundar (reducător) pentru a forma alcoolii corespunzători, cu randamente bune, alături de alcani („hidratare cu oxidare-reducere"). Se remarcă faptul că grupa hidroxil este introdusă la atomul de carbon mai mult substituit, conform regulii lui Markownikow. Formarea alcanilor poate fi suprimată dacă se folosește drept catalizator bis (trifluoracetilacetonato) cobalt (II), Co $(tfa)_2$, sau bis(2-etoxicarbonil-3-oxobutanalato) cobalt(II), Co $(ecbo)_2$, și produsele de hidratare (alcoolii) sînt obținute selectiv din compușii olefinici. De asemenea, s-a constatat că Co $(ecbo)_2$ este un catalizator eficient și îndepărtarea apei formate în cursul „hidratării cu oxidare-reducere" mărește simțitor randamentele în alcooli. Pentru mărirea randamentelor în

produse de hidratare (alcooli), cea mai adecvată metodă s-a dovedit a fi procedura azeotropică. Metoda propusă s-a dovedit a fi utilă pentru prepararea unor alcooli direct din olefine, în condiţii blînde.

KATO, K., YAMADA, T., TAKAI, T., INOKI, S. şi ISAYAMA, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, nr. 1, ian. 1990, p. 179.

E.B.

## MEDICAMENTE

**Sinteza, activitatea antibacteriană şi relaţiile între structură şi activitate 3-metil-4-diazo-5-pirazolcarboxamidelor N-substituite.** Prepararea derivaţilor 4-diazopirazolici **Va-o** a avut loc la scară de multigram, de la derivatul dioxiperazinic, un intermediar multiplu în chimia heterociclilor de sinteză. Reacţia acestuia cu nucleofile de azot a produs nitro-amidele **IIa-o** care, prin reducere cu hidroborat de sodiu, în prezenţă de 10% Pd-C, a condus la amino-amidele **III a-o**, cu mare randament. Diazotarea compuşilor **III a-i** cu un echivalent de azotit de sodiu în acid acetic a permis, prin neutralizarea soluţiei acide, formarea 4-diazopirazolilor **IVa-i**, cu mare randament, în timp ce în amestecul de reacţie nu a putut fi detectată nici o urmă din compuşii ciclizaţi V. După obţinerea amino-ureei **VIII** – cu un mare randament total – (prin reacţia 5,7-dimetilpirazol [4,3-d] [1, 2,5] oxadiazin-3 (5H) – onei **VI** cu piperidina şi hidrogenarea nitrozoureei obţinute, **VII**, diazotarea acesteia a condus la 4-diazopirazolul **IVp**. Structura diazolilor **IVa-p** s-a stabilit pe baza spectroscopiei de rezonanţă magnetică nucleară de proton şi prin prezenţa unui pic de absorbţie ascuţit la 2180–2160 $cm^{-1}$, indicînd gruparea diazo.

BARALDI, P. G., şi colab. Arzneim. Forsch./Drug Res., 39, nr. 11, nov. 1989, p. 1 406.

M.M.

**Sinteza şi configuraţia absolută a noului antagonist de tromboxan (acidul 3R)-3-(4-fluorfenilsulfonamido)-1, 2, 3, 4-tetrahidro-9-carbazolpropanoic Bay 3405 şi compararea cu enantiomerul său Bay 3 406.** Pentru sinteza Bay 3 405 s-a pornit prin aminarea reductivă a 3-oxo-1, 2, 3, 4-tetrahidrocarbozolului **1** cu S-feniletilamina **2**. Din amestecul rezultat au cristalizat aminele diastereomerice dorite, **3**, de o înaltă puritate diastereomerică, ca un sulfat de hidrogen. Clivarea grupării fenetilice a fost însoţită de o hidrogenare de transfer cu format de amoniu, ca donor de hidrogen şi potasiu, pe cărbune vegetal drept catalizator, care a condus la (3R)-3-amino-1, 2, 3, 4-tetrahidrocarbazolul **4** enantiomeric pur. Sulfonilarea acestuia cu clorura de 4-fluorbenzsulfonil, la sulfonamida 6, urmată de adiţia acesteia la acrilonitril şi hidroliză ulterioară, a condus la Bay 3 405, enantiomeric pur. Urmînd aceeaşi secvenţă de reacţie, enantiomerul Bay 3406(-) a putut fi obţinut dacă într-o etapă de aminare reductivă s-a utilizat R-fenetilamină.

ROSENTRETER, U. şi colab., Arzneim. Forsch./Drug Res., 39, nr. 12 dec. 1989, p. 1519.

M.M.

## INGINERIE CHIMICĂ

**„Miniplant" ca o fază de cercetare pentru transpunerea tehnologiilor la scară industrială.** Se descrie o aplicare a tehnicii de cercetare denumită „Miniplant" ce constă în realizarea unei uzine în miniatură, în cadrul întreprinderii „BASF AG". În instalaţia, unde volumul reactoarelor nu depăşeşte 61, parametrii de lucru se urmăresc cu ajutorul măsurării lor continue în 40 de puncte şi operarea este dirijată cu ajutorul unui calculator. În instalaţia „Miniplant" se realizează optimizarea tehnologiei la scară de laborator şi este posibilă transpunerea acesteia direct în industrie. Astfel, cu excepţia unor cazuri speciale, se evită realizarea unor instalaţii pilot şi pilotarea tehnologiilor, ceea ce reduc sensibil costul şi durata introducerii în practică a unor tehnologii noi.

• • • Chem. Ind., 112, nr. 12, dec. 1989, p. 62.

I.A.

**Analiza schemelor de control în cascadă pentru procese chimice.** Analiza diferitor scheme de control, prin intermediul „Internal Model Control" (IMC) permite lămurirea unor aspecte referitoare la avantagiile controlului în cascadă şi a procedurii de proiectare care trebuie aplicată. O schemă de regulatoare în cascadă este formată din două ciruite („loop") din care cel exterior (primar) face să varieze punctul fixat („set-point") al circuitului interior (secundar). Trebuie făcută o deosebire între regulatoarele convenţionale (combinaţii de proporţionale integrale şi derivate) şi regulatoarele avansate (la care algoritmul nu este fixat în prealabil). Regulatoarele convenţionale pot da o performanţă săracă în ceea ce priveşte atît neutralizarea, dezordinea internă cît şi urmărirea variaţiei set-point-ului la care acţiunea celor două regulatoare interferează. Se propune o structură mixtă, convenţională, în ceea ce priveşte loop-ul interior, şi avansată, în ceea ce priveşte loop-ul exterior. Această schemă permite menţinerea avantagiilor unei separări a obiectivelor pentru două controloare şi obţinerea unor performanţe mai bune pentru un larg domeniu de valori ale parametrilor procesului. Drept exemplu specific este prezentată examinarea unei scheme de control de calitate la o coloană de distilare folosind un analizor care acţionează în cascadă asupra regulatorului de temperatură la un taler. Structura mixtă indicată poate fi implementată cu relativă uşurinţă dacă se dispune de regulatoare digitale avansate sau de un calculator de supervizionare.

SCALI, C. şi BRABILLA, A., Q. Ing. Chim. Ital. (Supl. la Chim. Ind. 72, nr. 3, mar. 1990, nr. 1, 1990, p. 9.

E.B.

**Incrustaţiile în industria chimică.** Prin incrustaţii se înţelege stratul de solid depus pe suprafaţa unui echipament industrial în decursul unor operaţiuni unitare care includ o fază lichidă, cum ar fi cristalizarea, încălzirea şi răcirea unor lichide, evaporarea, distilarea etc. După compoziţia stratului solid, în raport cu compoziţia sistemului lichid, incrustaţiile pot fi clasificate în chimice şi mecanice. Primele sînt formate dintr-un compus sau compuşi dizolvaţi în lichid, iar ultimele sînt alcătuite din particule insolubile de solid străin suspendate în lichidul procesului. Incrustaţiile reprezintă o problemă serioasă deoarece micşorează timpul de operaţie, cauzează oboseala parţilor metalice din instalaţie, măresc coroziunea, blochează conducte, micşorează transferul de căldură etc. În articol se discută pe larg mecanismul formării incrustaţiilor chimice, respectiv condiţiile pentru generarea şi dezvoltarea acestor incrustaţii. În continuare se arată procedurile aplicate în practică pentru a limita sau suprima extinderea formării de incrustaţii. Aceste metode pot fi: chimice, fizice sau mecanice. Ele sînt prezentate pe larg, însoţite de exemple luate din practică. Mai pe scurt sînt discutate incrustaţiile mecanice. În final sînt discutate testele aplicabile pentru prezicerea formării unor eventuale incrustaţii în decursul diferitelor operaţiuni chimice.

SÖHNEL, O. şi CHIANESI, A., Q Ing. Chim. Ital. (Supl. la Chim. Ind. 72, nr. 3, mar. 1990), nr. 1, 1990, p. 2.

E.B.

**Stabilirea intervalelor optime de curăţire pentru cazanele de polimerizare.** Incrustarea progresivă a pereţilor cazanelor pentru polimerizare, folosite pentru obţinerea de PVC-E, cauzează modificări nepermise ale parametrilor fundamentali de funcţionare, deoarece căldura de reacţie rezultată nu mai poate fi îndepărtată complet pe mantaua de răcire. Ca urmare, alimentarea cu materii prime trebuie strangulată, ceea ce conduce la o diminuare a eficienţei producţiei. Determinarea intervalelor de curăţire a pereţilor interiori ai cazanelor de polimerizare devine, deci, o problemă de optimizare a producţiei. În articol se arată, în cazul unei anumite instalaţii chimice, modalitatea rezolvării acestei probleme în cadrul dirijării producţiei pe baza unui model matematic, prin aplicarea unei microelectronici de calcul.

RENGER, K. şi RUPPACH, B., Chem. Tech. (Leipzig), 42, nr. 3, mar, 1990, p. 97.

E.B.

**Progrese în separarea gazelor.** Pentru separarea gazelor, procesele uzuale au fost distilarea la presiune controlată sau separarea cu ajutorul unui solvent. Noile tehnici de separare disponibile includ: separarea prin membrane, criogenică

şi tehnici neconvenţionale, cum sînt deflegmarea şi răcirea controlată. În articol se face o prezentare a acestor procese noi şi se discută operarea instalaţiilor care folosesc solvenţi pentru îndepărtarea gazelor acide.

CHIU, C.-H., Hydroc. Process 69, nr. 1, ian. 1990, p. 69.

T.S.

**Evaluarea instabilităţii termice a solidelor în timpul uscării.** Uscarea este o operaţie curentă în producerea şi manipularea pulberilor. Folosirea căldurii în procesele de uscare, pe lîngă evaporarea solventului, poate provoca reacţii de descompunere. Operînd în condiţii de siguranţă, cu alegerea corectă a condiţiilor de lucru şi a măsurilor preventive de protecţie riscul descompunerii termice este redus. Aceasta face necesară testarea preliminară a stabilităţii termice a substanţelor ce urmează a fi supuse operaţiei de uscare pentru a se delimita condiţiile în care decurg reacţiile secundare.

CARDILLO, P., Riv. dei Comb,. 44, nr. 1, ian. 1990, p. 1.

T.S.

**Cu privire la conceperea unor extracţii sub presiune ridicată din solide.** Un însemnat domeniu de aplicare a extracţiilor sub presiune ridicată este purificarea unor solide şi/sau obţinerea de extracţie ca produse valoroase sau surse de produse valoroase. Din cauza solubilităţii limitate a extractantului, acesta este trecut în circuit prin patul fix de solid. Pentru aceasta trebuie cunoscute, din punct de vedere fizico-chimic, etapele tehnologice ale procesului, în special etapa de extracţie (la care componentele extractului sînt scoase din patul fix, cu realizarea unor concentraţii cît mai mari în extractant) şi etapa de separare (în care extractul trebuie separat de extractant, prin modificări de stare, cu realizarea unei cît mai mici cantităţi de extract în extractant). Cerinţele în privinţa purităţii sînt mari în cazul extracţiei sub presiune ridicată, deoarece resturile de desorbat în desorbant micşorează capacitatea etapei de adsorbţie, care urmează, cum şi puritatea componentelor din extract. Procesul de extracţie şi desorbţia cu un gaz în stare supracritică este legat de o oscilaţie de temperatură, care influenţează echilibrul de încărcare în solid, şi o oscilaţie de presiune, care influenţează densitatea fazei în echilibru. Pentru acest proces, în articol se explică condiţiile pentru realizarea unor coeficienţi de extracţie, mici, între solid şi extractant. În vederea eliminării unor modificări ale solubilităţii, se prezintă recomandări cu privire la alegerea fazei de echilibru şi a variabilelor de stare. Se arată că separarea extractului poate fi condusă astfel încît pot fi evitate prelucrările ulterioare ale extractantului, ceea ce reprezintă o diminuare a costurilor de investiţii şi de funcţionare. În lumina optimizării parametrilor procesului, ar fi de dorit ca o calculare prealabilă a procesului dinamic de extracţie sub presiune ridicată a solidelor să fie făcută cu modele fundamentate fizic, un subiect de cercetare încă în studiu.

ROETHE, K.-P. şi ROETHE, A., Chem. Tech. (Leipzig), 42, nr. 3, mart. 1990, p. 103.

E.B.

**Mecanismul adsorbţiei ireversibile a compuşilor fenolici pe cărbuni activi.** Dintr-un studiu experimental amplu, efectuat în vederea elucidării mecanismului adsorbţiei ireversibile a combinaţiilor fenolice pe diferite sorturi de cărbune activ şi, comparativ, pe unii polimeri, s-au desprins o serie de recomandări pentru reducerea ireversibilităţii adsorbţiei în practica industrială. Astfel, se recomandă temperaturi scăzute timpi de şedere reduşi, recirculare rapidă şi utilizarea unor volume mici ale straturilor de adsorbanţi, o valoare a *p*H-ului cu mult mai mică în comparaţie cu *p*Ka a fenolilor dizolvaţi şi un conţinut scăzut de oxigen şi de alţi agenţi oxidanţi în mediu. Cărbunii trebuie să aibă un conţinut mic de cenuşă şi pot fi supuşi unei oxidări prealabile în condiţii blînde astfel ca să nu fie degradată o parte prea mare din suprafaţa activă, iar higroscopicitatea să nu creacsă excesiv. Efectele adsorbţiei ireversibile se reduc în cazul regenerării cu solvenţi şi nu cu baze anorganice apoase sau prin tratament termic. Solvenţii mai polari prezintă o eficacitate ridicată în regenerare.

GRANT, T. M. şi KING, C. J., Ind. Eng. Chem. Res., 29, nr. 2, febr. 1990, p. 264.

I.A.

**Simularea unui procedeu în strat fluidizat uscat pentru îndepărtarea $SO_2$ din gaze de ardere.** S-a realizat un model de reactor cu strat fluidizat constituit din particole mari, în vederea prevederii performanţelor unor reactoare cu strat fluidizat care funcţionează în domeniul raporturilor mici pînă la medii ale vitezei superficiale a gazului, $u_o$, şi vitezei la fluidizare minimă, $u_{mf}$, şi anume la valorile $u_o/u_{mf} = 2-5$. Modelul stratului fluidizat cu particule mari s-a folosit pentru a simula o instalaţie pilot în care s-a studiat îndepărtarea $SO_2$ din gaze de ardere printr-un procedeu cu regenerare: $SO_2$ reacţionează ca un sorbant solid ce constă dintr-un oxid metalic în strat fluidizat, cu formarea unui sulfat, care, sub influenţa unui gaz reducător, se regenerează cu formarea oxidului metalic şi a unui amestec $SO_2/H_2S$. Aplicarea modelului s-a efectuat într-un interval larg de condiţii de operare şi rezultatele obţinute au coincis în mod satisfăcător cu datele experimentale publicate în literatură. Modelul s-a folosit pentru a studia efectele compoziţiei sorbentului solid şi a dimensiunilor de particole asupra conversiei $SO_2$. Din simularea efectuată s-a tras concluzia că pentru utilizările industriale pot fi luaţi în consideraţie sorbenţii cu un conţinut de pînă la 5% în greutate de Cu, Na, Fe, Ce, Co sau Ni.

FALTSI-SARAVELOU, O. şi VASALOS, I. A., Ind. Eng. Chem. Res., 29, nr. 2, febr. 1990, p. 251.

I.A.

**Influenţa condiţiilor de fabricare a fluorurii de aluminiu asupra granulaţiei silicei reziduale precipitate.** S-a cercetat tehnologia de obţinere a $AlF_3$ din $Al(OH)_3$ şi $H_2SiF_6$ din punctul de vedere al obţinerii unei silice reziduale cu proprietăţi corespunzătoare utilizării ca material de umplutură cu un grad de dispersie necesar, ca şi a formării de cristale de $AlF_3.xH_2O$ uşor filtrabile. Aceste obiective au fost atinse prin adăugarea la amestecul de reacţie a 0,01—0,25%, faţă de $Al(OH)_3$, de polietilenglicol PG 2000, sub formă de soluţie apoasă. Acest agent activ de suprafaţă a dat rezultatele cele mai bune, fiind încercate şi alte cîteva substanţe de acest fel.

BLASZCZAK, J., KRYSZTAFKIEWICZ, A. şi MAIK, M., Przem. Chem., 69, nr. 1, ian. 1990, p. 38.

T.A.

**O metodă combinată de fabricare a cloritului de sodiu.** Se prezintă o concepţie de fabricaţie a cloritului de sodiu în două etape. Prima etapă constă din prepararea unei soluţii alcaline de apă oxigenată cu un raport de concentraţii molare $NaOH:H_2O_2$ de aproximativ 2:1, prin reducerea catodică a oxigenului. În etapa a doua, soluţia de mai sus reacţionează cu dioxid de clor rezultînd $NaCl_2$ de puritate avansată. Se arată că $H_2O_2$ obţinut prin metoda de reducere catodică a oxigenului poate fi mult mai ieftin decît produsul obţinut prin alte metode electrochimice. Este probabil că soluţia alcalină de $H_2O_2$ poate fi folosită şi pentru producerea altor derivaţi peroxidici anorganici. Concepţia prezentată este bazată pe date de literatură; nu se specifică o confirmare experimentală a acesteia.

DYLEWSKI, R .şi KACZMAREK, T.,Chemik., 42, nr. 12, dec. 1989. p. 323.

T.A,

## INDUSTRIA ORGANICĂ

**Polipropilena: dezvoltarea procesului productiv.** Ca rezultat al unei continue îmbunătăţiri a sistemului catalitic folosit pentru obţinerea polipropilenei, însoţit de o adecvată tehnologie productivă, a fost realizarea de către Montedison, la Brindisi (Italia), a unui proces complet înnoit. Criteriile care au ghidat definirea şi dezvoltarea acestui proces (afirmat pe scară mondială drept proces Himont „Spheripol") şi rezultatele obţinute, în termeni de spectru productiv, reducerea costurilor şi securitatea mediului înconjurător, sînt prezentate pe larg în articol. Sistemul catalitic pus la punct de Himont este un complex rezultat prin interacţiunea a trei componente fundamentale: $TiCl_4$ pe suport de $MgCl_2$, un alchilaluminiu şi o bază Lewis, donoare de electroni. Acest sistem catalitic a impus folosirea drept mediu al reacţiei chiar monomerul (lichid sau gaz). În oricare din cazuri,

prin aproximare, trebuie considerat că fiecare particulă în creştere este în realitate un microreactor; ca atare trebuie luate în considerare transferul de căldură şi de materie şi dispunerea unui raport potrivit între componentele catalitice. Procesul adoptat ţine seamă de o tehnică cît mai adecvată pentru valorificarea completă a sistemului catalitic a lui Himont la producţia atît de homopolimeri cît şi de copolimeri eterofazici. Subprodusele şi afluenţii sînt complet eliminaţi. Răşinile sînt obţinute direct ca produse ale reacţiei. Costurile de producţie sînt reduse mult, ca şi cele de investiţii. Cu procesul descris se deschide calea pentru un nou cîmp de răşini, cu interesantă posibilitate de aplicaţii.

RINALDI, R., Chim. Ind. (Milano), 72, nr. 3, mar. 1990, p. 234.

E.B.

**Valorificarea deşeurilor de materiale plastice.** Se analizează o serie de procedee folosite pentru valorificarea deşeurilor de materiale plastice. Ca o alternativă a metodei de valorificare a deşeurilor în care ele servesc ca sursă de energie, considerată ca metoda cea mai răspîndită şi raţională în prezent, se propune şi se ilustrează cu cîteva exemple metoda de piroliză oxidativă. Datorită conducerii reacţiei la temperaturi ridicate rezultă o gamă simplă de produse ca hidrogen, oxid şi dioxid de carbon, apă, metan, acetilenă, etilenă şi propenă. Reacţia se poate conduce fără aport de combustibil. Împreună cu deşeurile de materiale plastice pot fi prelucrate deşeuri petroliere şi de hidrocarburi. În cazul în care separarea şi prelucrarea gazelor rezultate devine neeconomică procedeul se poate transforma într-un procedeu de gazificare.

BOCKHORN, H., BURCKSCHAT, M. şi DEUSSER, H., Chem. Ind., 112, nr. 12, dec., 1989, p. 20.

I.A

## PETROL (PETROCHIMIE)

**Obţinerea de benzine fără plumb printr-un ciclu integrat reformare-izomerizare totală.** Este descris un nou ciclu pentru producerea de benzine cu număr octanic (N.O.) mare, bazat pe o mai bună integrare a proceselor de reformare catalitică şi izomerizare TIP. Rafinăria la care se referă prezenta lucrare dispune, pentru formularea unor benzine comerciale fără plumb (Eurosuper), de două instalaţii: o instalaţie de reformare catalitică şi o instalaţie de izomerizare cu patru paturi de adsorbanţi şi site moleculare. Reformarea catalitică transformă fracţiunea de benzină grea $(C_7^+)$ de la distilarea primară în produse cu N.O. mare, pentru carburanţi. Între cele mai importante reacţii ale procesului figurează izomerizarea alchilciclopentanilor şi alchilciclohexanilor în hidrocarburi aromatice. Instalaţia se foloseşte pentru obţinerea unei benzine super cu NOR (N.O. după Research Method) de 97 şi 0,3 g Pb/l. Supunînd, însă, benzina provenită de la reformare catalitică unei scindări se obţine o fracţiune cu NOR mai mic (74–76), care se trimite în instalaţia de izomerizare (împreună cu fracţiunea provenită de la scindarea benzinei primare), şi o benzină cu NOR 102–104, care se amestecă cu benzina provenită de la izomerizare (cu NOR 87–89). Rezultă o benzină fără plumb, cu NOR 95–97. Procesul nou conduce la o mărire de NOR, atribuită izomerizării înaintate a parafinelor $C_5$–$C_6$ şi nu măririi severităţii procesului de reformare. S-a constatat, de asemenea, un conţinut mai mic de benzen şi hidrocarburi armoatice în benzinele comerciale, la acelaşi NOR, o densitate mai mică a acestor benzine randamente volumetrice mai ridicate, durate mai lungi ale catalizatorului etc. Sînt prezentate rezultatele unor serii de teste efectuate pe instalaţii, precum şi schemele instalaţiilor pentru producerea benzinelor cu şi fără plumb.

DE LORENZI, B. şi GIAVARINI, C., Chim. Ind. (Milano), 72, nr. 3, mar. 1990, p. 226.

E.B.

**Studiul termoanalitic al reacţiilor de hidrocracare a reziduriilor petroliere grele.** Influenţa parametrilor reacţiilor asupra caracteristicilor termice ale uleiurilor produse prin hidrocracarea a 11 uleiuri grele diferite, a fost urmărită prin tehnica gravimetrică. Rezultatele obţinute prin termogravimetrie au fost corelate cu rezultatele analitice şi cu parametrii de reacţie. Constantele cinetice Arrhenius ale reacţiilor de piroliză a reziduurilor au fost obţinute folosind calorimetria diferenţială (DSC). Au fost demonstrate corelaţiile constantelor cinetice Arrhenius cu concentraţia heteroatomilor în reziduuri şi corelaţiile constantelor de reacţie cu consumul de hidrogen.

KOPSCH, H. şi ROTHE, M., ERDÖL ERDGAS KOHLE, 106, nr. 1, ian. 1990, p. 29.

T.S.

**Valorificarea fracţiunii $C_4$ reziduale din instalaţii petrochimice. Prepararea anhidridelor alchenilsuccinice din poli(*n*-butene) cu masă moleculară mică.** Se descrie prepararea şi stabilirea microstructurii unor oligomeri de 1- şi 2-butene şi a unor cooligomeri ai *n*-butenelor cu cîteva diene şi cu stiren. Prepararea s-a efectuat prin polimerizare cationică în prezenţă de diferiţi catalizatori, iar fragmentele de structură a reţelei macromoleculare s-au identificat cu ajutorul spectroscopiei în IR, $^{13}C$–RMN şi $^1H$–RMN. Reactivitatea oligomerilor individuali faţă de anhidrida maleică a fost corelată cu conţinutul de legături duble de diferit tip – vinilidenice, *trans*-disubstituite, tri- şi tetrasubstituite – în oligomerii respectivi. S-a găsit că, din copolimerii cu masă moleculară mică, rezultaţi din fracţiunea reziduală $C_4$, se pot prepara, prin reacţia cu anhidridă maleică, anhidride alchenilsuccinice, utile în fabricarea de aditivi dispersanţi fără cenuşă la motorine. Reactivitatea oligomerilor obţinuţi din produsul rezidual menţionat a fost doar puţin mai mică în comparaţie cu poliizobutilenele comerciale cu masă moleculară mică.

MIKES, F., HULASKA, V., PECKA, J., HOUSKA, M. şi MAREK, M., Chem. Prum., 40, nr. 1, ian. 1990, p. 25.

T.A.

## DIVERSE

**Investigarea floculării Ludox-ului TM cu clorura de aluminiu.** Metoda floculării este considerată a fi calea cea mai practică pentru purificarea apelor, în special pentru tratarea apelor reziduale provenite din industrii. Poluanţii coloidali din apele de suprafaţă şi apele reziduale pot fi eliminate cu succes prin transformarea acestor materiale în flocoane, prin acumulare. În studiul prezentat, drept poluant artificial a fost ales Ludox TM (Du Pont, 50% $SiO_2$, $\bar{r} = 12{,}5$ nm), sub formă de suspensie, ţinînd seama de faptul că el prezintă caracteristici similare celor ale agenţilor de turbiditate argilă şi cuarţ din apele de suprafaţă. În suspensia de Ludox TM au fost adăugate diferite concentraţii de ioni de aluminiu (proveniţi de la $AlCl_3 \cdot 6H_2O$) şi au fost stabilite condiţiile optime de floculare în funcţie de valorile *p*H şi de concentraţiile de aluminiu. Ca parametri au fost urmăriţi viteza de floculare, turbiditatea şi volumul de nămol.

KOKLU, U., Chim. Ind. (Milano), 72, nr. 3, mar. 1990, p. 231.

E.B.

**Posibilităţi de valorificare a pulberilor reziduale de la fabricarea ferosiliciului.** Pe baza cercetărilor efectuate la scară de laborator şi într-o instalaţie industrială s-a constatat că pulberile reziduale ce rezultă ca deşeuri la fabricarea ferosiliciului pot fi valorificate ca materiale de umplutură în industria cauciucului înlocuind caolinul şi creta. S-au efectuat analiza chimică, analiza granulometrică şi s-a caracterizat structura acestor pulberi cu ajutorul microscopiei electronice şi a determinărilor roentgenografice. Pulberile se caracterizează prin greutatea specifică de 2 100 g/dm³, greutatea în vrac de 220–260 g/dm³ şi suprafaţa specifică de 18,9 m²/g. Pe baza cercetării de laborator s-a folosit, cu rezultat pozitiv, pulberea reziduală pentru fabricarea a 15 000 m liniari de benzi transportoare cu lăţimi cuprinse între 500 şi 1 000 mm, folosite în minierit, care au avut calitate corespunzătoare. Soluţia elaborată de valorificare a pulberilor oferă avantaje economice atît instalaţiilor de ferosiliciu cît şi celor din industria cauciucului şi prezintă efecte ecologice pozitive

MALECKI, B., Chemik, 42, nr. 11, nov. 1989, p. 287.

T.A.

**Proprietăţile normale şi supraconductoare ale oxizilor cu temperatura de tranziţie înaltă.** În lucrare este prezentată o analiză a proprietăţilor normale şi supraconductoare ale sistemelor La—Ba—CuO şi Y—Ba—CuO, oxizii complecşi pe bază de lantan avînd temperatura de tranziţie, $T_c$, în jur de 30 K, iar cei de ytriu de circa 90 K. Aceste materiale noi cu $T_c$ înaltă, avînd structuri stratificate şi anizotropie nu implică neapărat o corelaţie a acestor proprietăţi cu anizotropia proprietăţilor supraconductoare a materialelor şi nici nu au o legătură cu complexul şi suprapunerea benzilor de energie a oxizilor. Observarea proprietăţilor supraconductoare faţă de anizotropia energiei golurilor (0), cîmpul electric etc., este o funcţie a unui parametru important, anume lungimea legăturii. S-a constatat că aceasta este foarte mică, de ex. 1—15 Å pentru oxizi, faţă de $10^{-3}$—$10^{-4}$ Å pentru supraconductorii metalici. Este luată în discuţie o posibilitate de detectare a lungimii de legătură scăzută, structurii de multibandă şi energiei golurilor.

KRESIN, V. şi WOLF, S. A., J. Scient. Ind. Res., 48, nr. 12, dec. 1989, p. 559.

T.S.

**Polimeri cu proprietăţi electroconductoare.** În general, polimerii incluzînd materialele plastice, cauciucurile şi fibrele sintetice sînt consideraţi izolatori datorită proprietăţilor intrinsece ale legăturilor covalente carbon-carbon. Primele încercări de a conferi conductibilitate electrică polimerilor prin încorporarea de pulberi, foiţe sau fire metalice sau grafit au fost urmate de descoperirea poliacetilenelor semiconductoare şi apoi de ridicarea conductibilităţii acestora prin dopare la nivelul conductibilităţii metalice. Alţi polimeri comericali, cum sînt polifenilensulfurile, care în stare iniţială sînt izolatori, dobîndesc proprietăţi conductoare prin dopare. Sinteza electrochimică permite obţinerea de polimeri dopaţi in situ. De asemenea, s-au făcut încercări de a se obţine polimeri conductibili solubili şi stabili care conţin sulf şi fosfor. Trecerea în revistă a acestor clase de polimeri este însoţită de discutarea mecanismului conductibilităţii, dopanţilor şi tehnicilor de dopare şi aplicaţiilor posibile ale polimerilor conductori.

MAITI, S., J. Scient. Ind. Res., 48, nr. 12, dec. 1989, p. 577.

T.S.

**Restructurarea la nivelul uzinei.** Se face o încercare de a sintetiza ideile a 64 specialişti cu privire la conducerea (management) la nivel de uzină chimică în condiţiile restructurării mecanismului economic. Lucrarea s-a efectuat în Secţia de Economie şi Management a Institutului de Tehnologie Chimică din Pardubice (Cehoslovacia). Se scot în evidenţă cele mai stimulatoare idei din următoarele domenii: management economic, management social, management al progresului tehnico-ştiinţific şi informatica. Se subliniază o mare varietate şi diferenţiere a opiniilor individuale.

VITEK, M. Chem., Prum., 40, nr. 1, ian. 1990, p. 47.

T.A.

**REVISTA DE CHIMIE**

Nelia Mihăilă (redactor şef), Victoria Antoniu (secretar principal de redacţie) Magdalena Georgescu (redactor de rubrică)

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti, CP 12-202, telefon 37.25.93, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.A.P.P.C. — Bucureşti, str. C. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 38 53 55 sau 37 65 00 int. 148; cont virament 30.14.1.05.01 B.N. Română, filiala sectorului IV. Abonamente comenzi de publicitate se primesc pe adresa adminisitraţei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia, sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

# REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE PE ANUL 1991

LA PUBLICAŢIILE

**revista de chimie**

**materiale plastice**

Destinate atît specialiştilor din sectorul cercetării cît şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica pe mai departe studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească, în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia, teme de inginerie chimică şi de utilaje, precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii referitoare la evoluţia chimiei pe plan mondial.

ABONAMENTE LA:

I.A.P.P.C.—Admidistraţia: Bucureşti, str. C Bosianu nr. 27—29, sector 4, telefon: 385355 sau 376500, int. 148, cont virament: 30.14.1.05.01. B.N. Rămână, filiala sectorului 4

CONSULTEZ LES PUBLICATIONS ROUMAINES

**revista de chimie**

**materiale plastice**

qui vous informent sur les derniers progrès realisés dans le domaine de la recherche, de la technologie chimique, de l'ingénierie chimique et de l'outillage chimique: de même, on y publie des problèmes concernant l'organisation scientifique de la production, la qualité des produits, l'élargissement des sortiments, des problèmes et de perfectionnement et de spécialisation des cadres techniques. La rédaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

RÉDACTION:

Roumanie — Bucarest, 139, Calea Plevnei secteur VI, 77131 Bucarest, BP 12—202 téléph. 37.25.93, telex 10944 ichi

Abonnements par

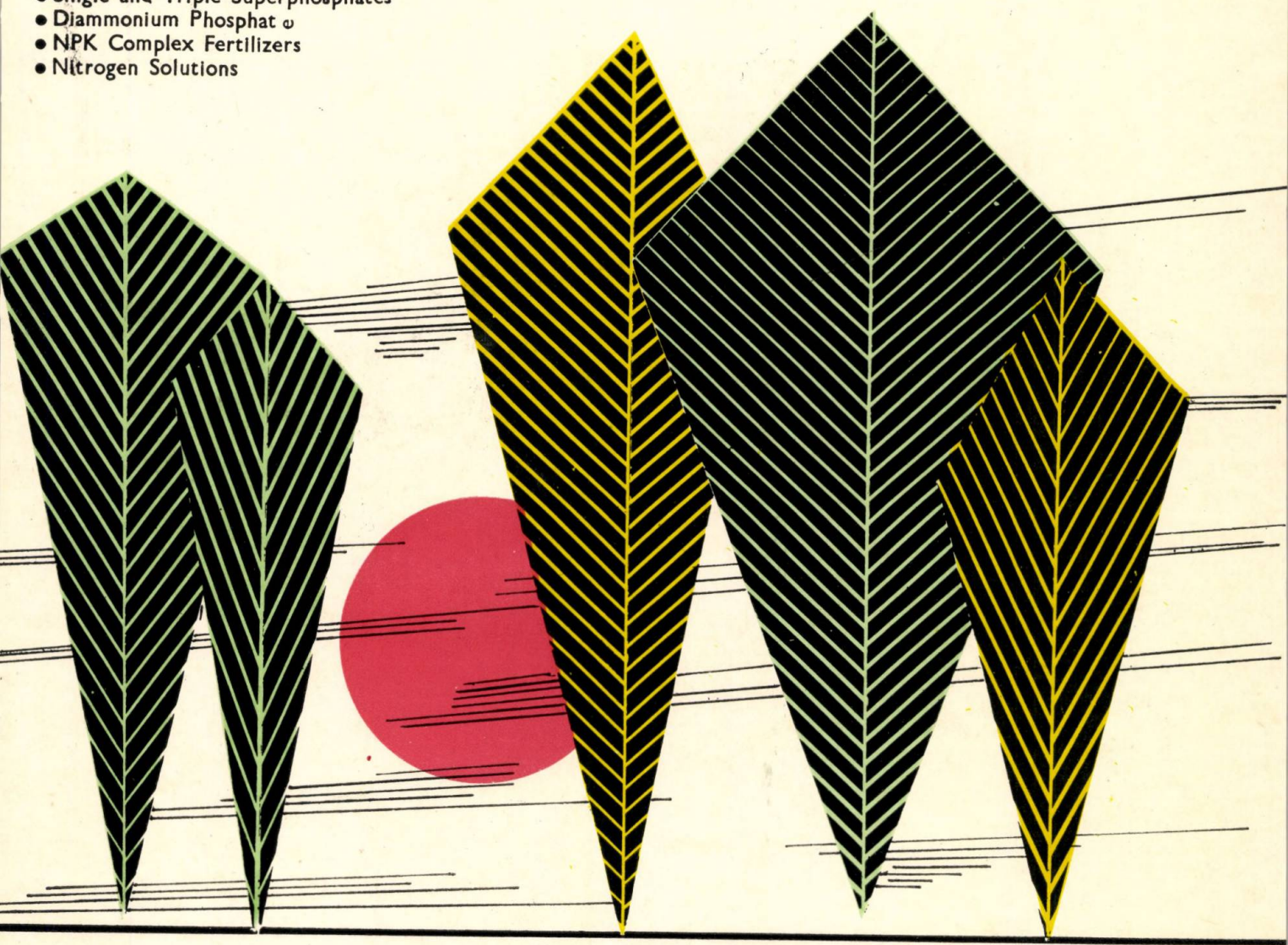
ROMPRESFILATELIA, secteur export-import presse, PB 12—201 Bucarest telex 10376 —prsfir. Bucarest 64—66. Calea Griviţei, Roumanie

# ROMANIAN CHEMICAL FERTILIZERS

For a modern agriculture and a better crop!

*Contact CHIMICA Foreign Trade Company, a reliable business partner, sole exporter welcoming any enquiries for a wide range of nitrogenous, phosphatic, and potassic fertilizers, such as:*

- Urea
- Ammonium Nitrate
- Calcium Ammonium Nitrate
- Single and Triple Superphosphates
- Diammonium Phosphat ω
- NPK Complex Fertilizers
- Nitrogen Solutions



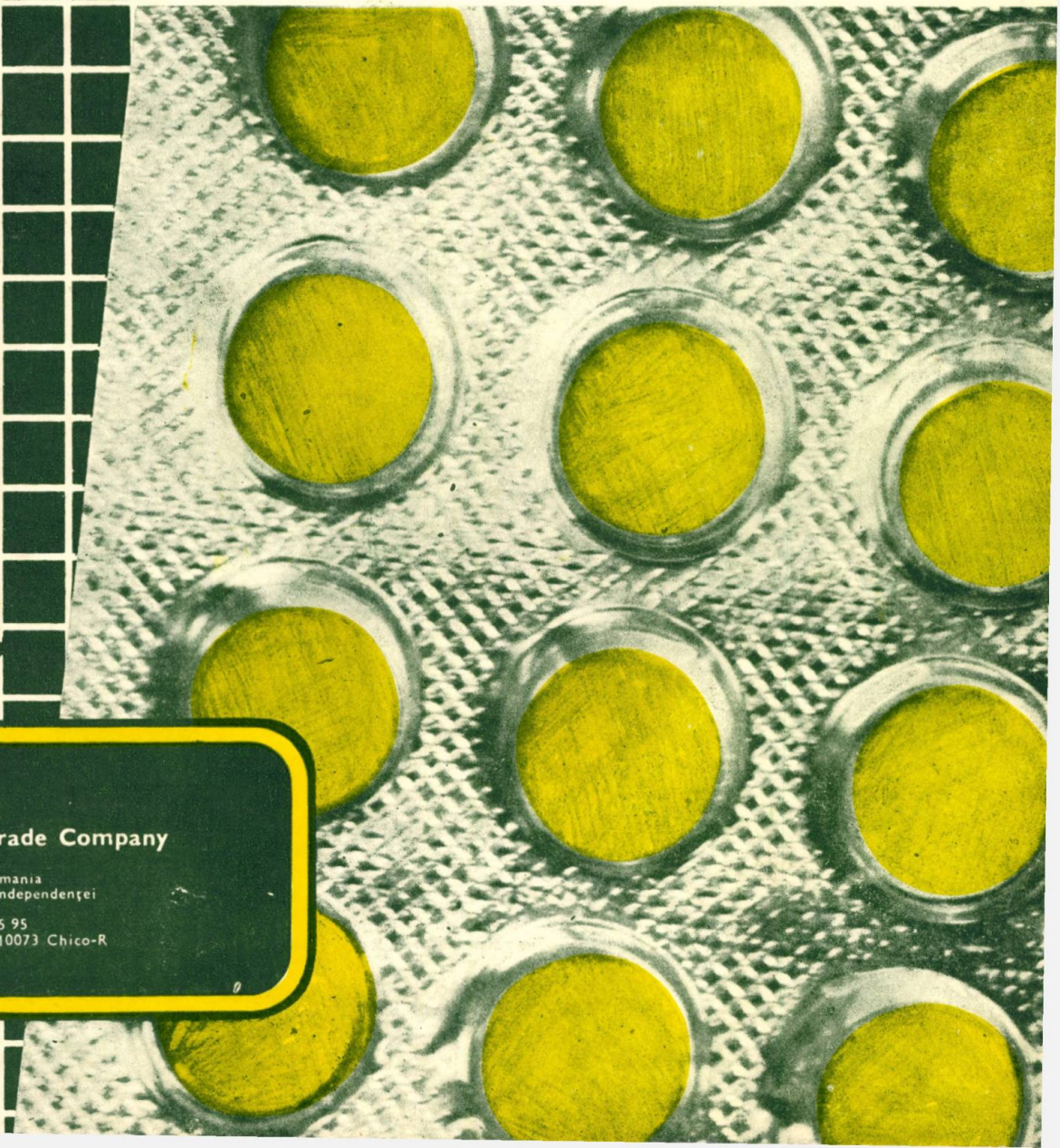
Mailing address: **CHIMICA Foreign Trade Company** • Bucharest — Romania • 202 A, Splaiul Independenţei • P.O.B.: 3915 • Telephone: 81 75 95 • Telex: 11489/10073 CHICO-R • Fax: 81 76 45

# ROMANIAN DRUGS

## TRADE MARKS KNOWN WORLD-WIDE!

1991 APR 05

- GEROVITAL H3® — general stimulant for metabolism.
- ASLAVITAL® — growth stimulant for children.
- BOICIL® — antialgic, decontractant, antirheumatic.
- TROFOPAR® — hepatoprotective, hepatotrophic.
- RODILEMID® — herpes medication.
- APILARNIL® — complex tonic, based on bee products.



**Exporter:**

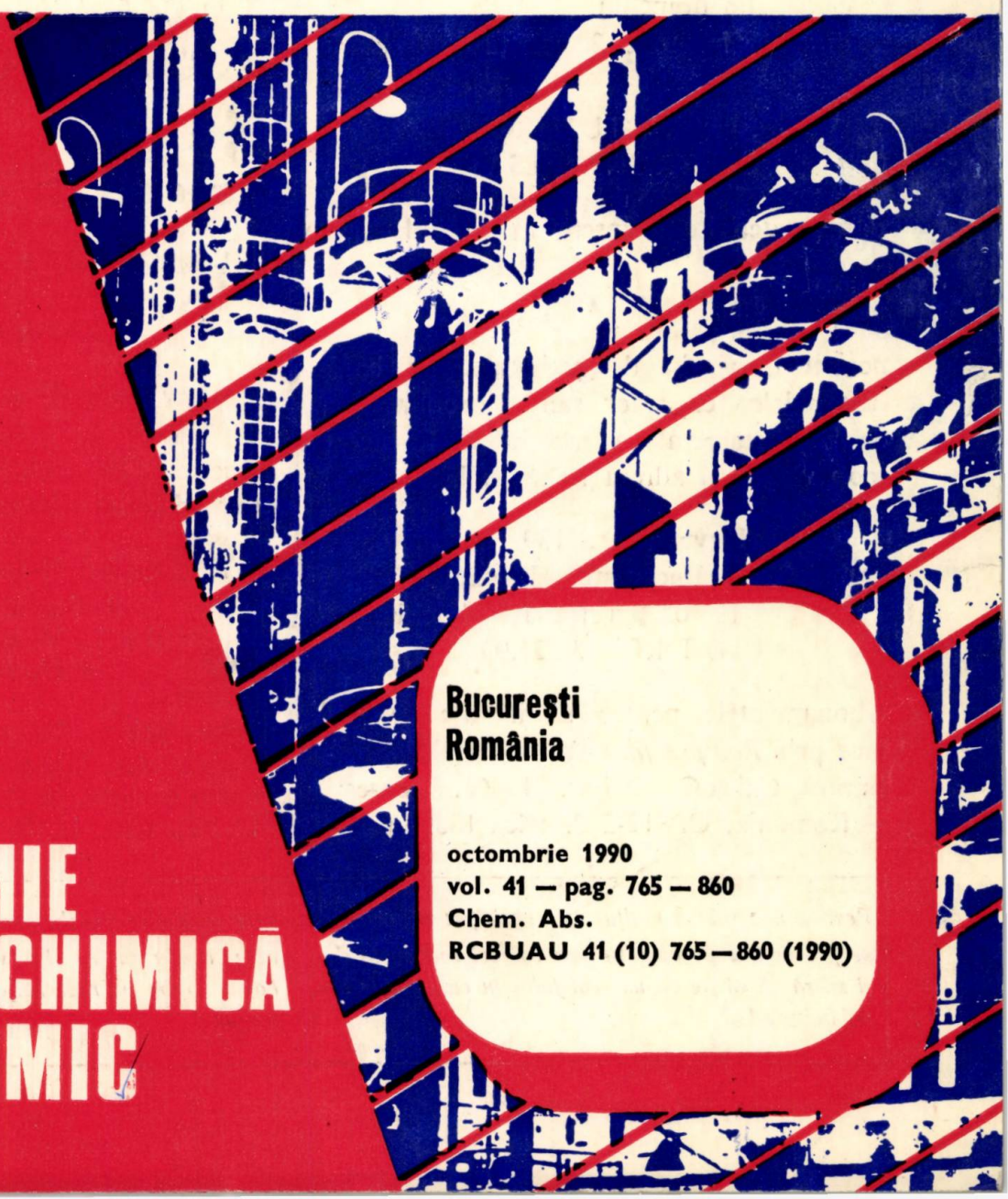
**CHIMICA**
**Foreign Trade Company**

Bucharest — Romania
202 A, Splaiul Independenței
P.O.B.: 3951
Telephone: 81 75 95
Telex: 011489/010073 Chico-R
Fax: 81 76 45

E 1446

10 • 90

# REVISTA DE CHIMIE



CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC

**București**
**România**

**octombrie 1990**
**vol. 41 — pag. 765 — 860**
**Chem. Abs.**
**RCBUAU 41 (10) 765—860 (1990)**

# REVISTA DE CHIMIE

- publicaţie lunară de specialitate, conţinînd articole, şi scurte comunicări din toate domeniile chimiei
- cuprinde rezumate ale articolelor în limbile engleză şi rusă
- aflată pe masa de lucru a oricărui specialist din domeniu
- difuzată în peste 20 de ţări ale lumii

OFERĂ TUTUROR
CELOR INTERESAŢI

posibilitatea de a insera în paginile sale

**RECLAME**

pentru orice fel de activitate, pe baza materialelor clienţilor sau a propunerilor de machetare ale ofertantului. În acest scop vă puteţi adresa redacţiei la:

Calea Plevnei, nr. 139, Sector 6,
77131 Bucureşti — România
● CP 12-202 ● Telex 10944 ichim
● Telefon 37.25.93

Abonamentele pentru străinătate se pot face prin *Rompresfilatelia*, Serviciul Export-Import, Calea Griviţei nr. 64—66, Bucureşti — România, CP 12-202, telex 10376 prsfir

- specialized monthly magazine, contains papers and short communications in all the domains of chemistry
- includes abstracts of papers in English, and Russian
- to be found on the desk of any specialist in the field
- distributed in over 20 countries worldwide

OFFERS TO ALL
THOSE WHO ARE INTERESTED

the opportunity to insert in its pages

**ADVERTISEMENTS**

for any kind of activity, customdesigned or based on proposals made by the tenderer. For this purpose, please contact our editorial office:

139, Calea Plevnei, Sector 6, 77131
Bucharest — Romania
POB ● 12-202 ● Telex 10944 ichim
● Phone 37.25.93

Subscriptions for abroad through: *Rompresfilatelia*, Export-Import Dept., 64/66, Calea Griviţei, Bucharest — Romania, POB 12-202, telex 10376 prsfir.

*Revista noastră vă mulţumeşte anticipat pentru nota de prospeţime pe care i-o vor conferi reclamele dvs. şi speră să vă fie de un real folos în campaniile dvs. publicitare !*

*Our magazine thanks you in advance for the fresh note conferred on by your advertisements, and hopes to be of real help in your advertising campaigns !*

# REVISTA DE CHIMIE

**București • România**

**octombrie 1990**
**vol. 41, pag. 765 — 860**
**Chem. Abs.:**
**RCBUAU 41 (10) 765—860 (1990)**

**10**



V. V. JINESCU
**Principiul energiei critice. VIII. Solicitări compuse în condiții de fluaj** 769

R. VÎLCU și M. CONTINEANU
**Studiul cinetic asupra speciilor radicalice formate la radioliza poliacrilamidei** 772

B. OLTEANU
**Probleme actuale în prelucrarea țițeiului. V. Procese catalitice de prelucrare a produselor petroliere reziduale (2)** 775

P. GHEORGHE, S. MANGU, A. SĂVULESCU, L. ȘTEFAN, M. M. SAVU
**Solcorom — o clasă nouă de coloranți metal — complecși 1:2 solubili în solvenți organici pentru finisarea pieilor** 786

G. MARINESCU și M. IOVU
**Biscetoamine. Produse de condensare ale 4,4'-bis (cloracetil)-bifenilului cu amine secundare** 791

E. CORNILESCU, M. IONESCU, R. COSTESCU, C. ORFANU și M. S. IONESCU
**Noi aspecte privind reacția de substituție a 1-fenil-3-metil-4-izopropil-5-pirazolonei** 796

L. ONICIU, M. OLEA și V. DANCIU
**Determinarea unor parametri optimi ai electroreducerii *p,p'*-dinitrodibenzilului la *p,p'*-diaminodibenzil** 799

I. ANGHELACHE, G. D. POPA și C. AMIRA
**Posibilități de utilizare a uleiurilor și a monoesterilor organici de origine vegetală în calitate de combustibili diesel** 802

M. BEZDADEA și R. GRIGORIU
**Membrane semipermeabile de ultrafiltrare** 809

A. MANOLESCU, R. MĂNĂILĂ, G. A. MEZINCESCU, L. NISTOR, V. TEODORESCU, S. ȘERBAN și V. IOVIȚĂ
**Funcția de distribuție a volumelor particulelor de $TiO_2$ precipitat** 813

S. PETRESCU
**Transferul de masă la dizolvarea soluțiilor solide cu serie continuă de tipul $(A^+, B^+)_2 M^{2-}$** 816

A. WOINAROSCHY
**Simularea dinamică a proceselor de extracție lichid-lichid cu solvenți nemiscibili** 821

A. NACU, D. BÂLBĂ și O. LEONTE
**Determinarea paladiului din catalizatori pe bază de alumină prin spectrometrie de absorbție atomică** 826

SCURTE COMUNICĂRI

I. SÂRGHIE, C. SIMION și I. ICHIM
**Determinarea stirenului și α-metilstirenului din aerul poluat** 830

E. M. PICĂ și L. KEKEDY
**Studiul suprafeței electrodului de argint pretratat** 832

C. IVĂNESCU, G. BRASAT și V. RUSU
**Studiul cinetic al reacției de formare a monometiladipatului** 834

**Biotehnologie 837 • Brevete 820, 825, 835, 836 • Documentare 851 • Noutăți pe meridiane 839 • Recenzii 850**

# CONTENTS


V. V. JINESCU
**Principle of Critical Energy. VIII. Composed Stress under Flow Conditions** 769

P. VÎLCU and M. CONTINEANU
**Kinetic Study of the Radicalic Species Formed at the Radiolysis of Polyacrylamide** 772

B. OLTEANU
**Up-to-date Problems in Crude Manufacturing. V. Catalytic Processes in Residual Petroleum Products (2)** 775

P. GHEORGHE, S. MANGU, A. SĂVULESCU, L. ŞTEFAN, M. M. SAVU
**Solcorom — New Class of 1:2 Metal-Complex Dyes Soluble in Organic Solvents for Leather Finishing** 786

G. MARINESCU, M. IOVU
**Bisketoamine. Condensation Products of 4,4′-bis (Chloroacetyl) Diphenyl with Secondary Amines** 791

E. CORNILESCU, M. IONESCU, R. COSTESCU, C. ORFANU, M. S. IONESCU
**New Aspects Regarding the Substitution Reaction of 1-Phenyl-3-Methyl-4-Isopropyl-5-Pyrazolone** 796

L. ONICIU, M. OLEA, V. DANCIU
**Determination of Optimal Parameters of p,p′-Dinitrodibenzyl Reduction to p,p′-Diaminodibenzyl** 799

I. ANGHELACHE, G. D. POPA, C. AMIRA
**Possibilities of Using Vegetal Organic Oils and Monoesters as Diesel Fuel** 802

M. BEZDADEA, R. GRIGORIU
**Semipermeable Ultrafiltration Membranes** 809

A. MANOLESCU, R. MĂNĂILĂ, G. A. MEZINCESCU, L. NISTOR, V. TEODORESCU, S. ŞERBAN, V. IOVIŢĂ
**Distribution Function of Precipitated $TiO_2$ Particle Volumes** 813

S. PETRESCU
**Mass Transfer at Solid Solution Solving with a Continuous Series of the $(A^+, B^+)_2 M^{2-}$ Type** 816

A. WOINAROSCHY
**Dynamic Simulation of Liquid-Liquid Extraction with Nonmiscible Solvents** 821

A. NACU, D. BÂLBĂ, O. LEONTE
**Determination of Palladium from Alluminium-Based Catalysts by Atomic Absorption Spectrometry** 826

BRIEF REPORTS

. SÂRGHIE, C. SIMION, I. ICHIM
**Determination of Styrene and α-Methylstyrene from Polluted Air** 830

E. M. PICĂ, L. KÉK DY
**Study of Surface of Pre-treated Silver Electrode** 832

C. IVĂNESCU, G. BRASAT, V. RUSU
**Kinetic Study of Monomethyladipate Formation Reaction** 834



The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139. C.P 12–202, România


# СОДЕРЖАНИЕ


В. В. ЖИНЕСКУ
**Принцип критической энергии. VIII. Смешанные загрузки в условия ползучести** 769

Р. ВЫЛКУ и М. КОНТИНЯНУ
**Кинетическое исследование радикальных разновидностей, образующихся при радиолизе полиакриламида** 772

Б. ОЛТЯНУ
**Современные проблемы переработки нефти. V. Каталитические процессы переработки побочных нефтяных продуктов (2)** 775

П. ГЕОРГЕ, С. МАНГУ, А. СЭВУЛЕСКУ, Л. ШТЕФАН, М. М. САВУ
**Солкором — новый класс красителей типа металлкомплексы 1:2, растворимых в органических растворителях, для отделки кожи** 786

Г. МАРИНЕСКУ, М. ИОВУ
**Бискетоамины. Продукты конденсации 4,4′-бис/хлорацетил/бифенила с вторичными аминами** 791

Э. КОРНИЛЕСКУ, М. ИОНЕСКУ, Р. КОСТЕСКУ, К. ОРФАНУ, М. С. ИОНЕСКУ
**Новые аспекты в связи с реакцией замещения 1-фенил-3-метил-4-изопропил-5-пиразолона** 796

Л. ОНИЧИУ, М. ОЛЯ, В. ДАНЧИУ
**Определение ряда оптимальных параметров восстановления п, п′-динитродибензила до п, п′-диаминодибензила** 799

И. АНГЕЛАКЕ, Г. Д. ПОПА, К. АМИРА
**Возможности использования масел и органических моноэфиров растительного происхождения в качестве дизельных топлив** 802

М. БЕЗДАДЯ, Р. ГРИГОРИУ
**Полупроницаемые мембраны для ультрафильтрования** 809

А. МАНОЛЕСКУ, Р. МЭНЭИЛЭ, Г. А. МЕЗИНЧЕСКУ, Л. НИСТОР, В. ТЕОДОРЕСКУ, С. ШЕРБАН и В. ИОВИЦА
**Распределительная функция объемов частиц $TiO_2$ — преципитат.** 813

С. ПЕТРЕСКУ
**Перенос массы при растворении твердых растворов непрерывного ряда типа $(A^+, B^+)_2 M^{2-}$** 816

А. ВОЙНАРОСКИ
**Динамическое симулирование процессов экстракции жидкость-жидкость при помощи несмешивающихся растворителей** 821

А. НАКУ, Д. БЫЛБЭ, О. ЛЕОНТЕ
**Определение палладия в катализаторе на основе оксида алюминия путём атомно-абсорбционной спектрометрии** 826

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. СЫРГИЕ, К. СИМИОН, И. ИКИМ
**Определение стирола и α-метилстирола в загрязнённом воздухе** 830

Е. М. ПИКЭ, Л. КЕКЕДИ
**Изучение поверхности предварительно обработанного серебряного электрода** 832

К. ИВЭНЕСКУ, Г. БРАСАТ и В. РУСУ
**Кинетическое исследование реакции формирования монометиладипата** 834



Желающие вступить в перыиску авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Caiea Plevnei nr. 139, C.P 2–202, România

# INHALT


V. V. JINESCU

**Prinzip der kritischen Energie. VIII. Zusammengesetzte Beansprichungen unter Kriechbedingungen** 769

R. VÎLCU, M. CONTINEANU

**Kinetische Untersuchung der bei der Radiolyse von Polyakrylamid gebildeten radikalischen Spezies** 772

B. OLTEANU

**Gegenwärtige Probleme in der Erdölverarbeitung. V. Katalytische Verarbeitungsverfahren der Erdölrückstandserzeugnisse (2)** 775

P. GHEORGHE, S. MANGU, A. SĂVULESCU, L. ŞTEFAN, M. M. SAVU

**Solcorom — eine neue Klasse von Farbstoffen 1:2-Metall-Komplexverbindungen als Lösungen in organischen Lösungsmitteln zur Lederverefrtigung** 786

G. MARINESCU, M. IOVU

**Bisketoamine. Kondensationsprodukte von 4,4'-Bis(chloracetyl)-bisphenol mit sekundären Aminen** 791

F. CORNILESCU, M. IONESCU, R. COSTESCU, C. ORFANU, M. S. IONESCU

**Neue Betrachtungen über die Substitutionsreaktion von 1-Phenyl-3-methyl-4-isopropyl-5-pyrasolon** 796

L. ONICIU, M. OLEA, V. DANCIU

**Bestimmung einiger optimaler Parameter der Elektroreduktion von p,p'-Dinitrodibenzyl zu p,p'-Diamindibenzyl** 799

I. ANGHELACHE, G. D. POPA, C. AMIRA

**Anwendungsmöglichkeiten der pflanzlichen Öle und organischen Monoester als Dieselbrennstoffe** 802

M. BEZDADEA, R. GRIGORIU

**Hlabpermeable Ultrafiltrationsmembrane** 809

A. MANOLESCU, R. MĂNĂILĂ, G. A. MEZINCESCU, L. NISTOR, V. TEODORESCU, S. ŞERBAN, V. IOVIŢĂ

**Verteilungsfunktion der Volumina der gefällten $TiO_2$ — Teilchen** 813

S. PETRESCU

**Der Massenübergang bei der Lösung der festen Lösungen mit kontinuierlicher Reihe von $(A^+, B^+)_2 M^{2-}$-Typ** 816

A. WOINAROSCHY

**Dynamische Simulation der Extraktionsprozesse Flüssigkeit-Flüssigkeit mit nicht mischbaren Lösungsmitteln** 821

A. NACU, D. BĂLBĂ, O. LEONTE

**Bestimmung von Palladium aus Katalysatoren auf Basis von Tonerde durch atomare Absorptionsspektrometrie** 826

KURZBERICHTE

I. SÂRGHIE, C. SIMION, I. ICHIM

**Bestimmung von Styrol und -Methylstyrol aus verschmutzter Luft** 830

E. M. PICĂ, L. KÉKÉDY

**Untersuchung der Oberfläche der vorbehandelten Silberelektrode** 832

C. IVĂNESCU, G. BRASAT, V. RUSU

**Kinetische Untersuchung der Bildungsreaktion von Monomethyladipat** 834



Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie tich bitte an: Revista Materiae Plastice, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 12—202, România.


# SOMMAIRE


V. V. JINESCU

**Principe de l'énergie critique. VIII. Sollicitations composées en conditions de fluage** 769

R. VÎLCU, M. CONTINEANU

**Etude cinétique sur les espèces radicaliques formées à la radiolyse du polyacrylamide** 772

B. OLTEANU

**Problèmes actuels au traitement du brut. V. Processus catalytiques de traitement des produits pétroliers résiduaires (2)** 775

P. GHEORGHE, S. MANGU, M. SĂVULESCU, L. ŞTEFAN, M. M. SAVU

**Solcorom — une nouvelle classe de colorants métal-complexes 1:2 solubles en solvents organiques pour le finissage des cuirs** 786

C. MARINESCU, M. IOVU

**Biscétoamines. Produits de condensation du 4,4'-bis(chloracétyl) biphényl à amines secondaires** 791

F. CORNILESCU, M. IONESCU, R. COSTESCU, C. ORFANU, M. S. IONESCU

**Nouveaux aspects concernant la réaction de substitution de la 1-phényl-3-méthyl-4-izopropyl-5-pyrazolone** 796

L. ONICIU, M. OLEA, V. DANCIU

**Détermination de quelques paramètres optimals de l'électroréduction du p,p'-dinitrodibenzyl à p,p'-diaminodibenzyl** 799

I. ANGHELACHE, G. D. POPA, C. AMIRA

**Possibilités d'utilisation des huiles et des monoesthers organiques d'origine végétale comme combustibles diesel** 802

M. BEZDADEA, R. GRIGORIU

**Membranes semiperméables d'ultrafiltration** 809

A. MANOLESCU, R. MĂNĂILĂ, G. A. MEZINCESCU, L. NISTOR, V. TEODORESCU, S. ŞERBAN, V. IOVIŢĂ

**Fonction de distribution des volumes des particules de $TiO_2$ précipité** 813

S. PETRESCU

**Transfert de masse à la dissolution des solutions solides à série continue de type $(A^+, B^+)_2 M^{2-}$** 816

A. WOINAROSCHY

**Simulation dynamique des processus d'extraction liquide-liquide à solvents non-miscibles** 821

A. NACU, D. BĂLBĂ, O. LEONTE

**Détermination du palladium des catalyseurs à base d'alumine par spectrométrie d'absorption atomique** 826

BRÈVES COMMUNICATIONS

I. SÂRGHIE, C. SIMION, I. ICHIM

**Détermination du styrène et d'α-méthylstyrène de l'air pollué** 830

E. M PICĂ, L. KÉKÉDY

**Etude de la surface de l'électrode prétraitée** 832

C. IVĂNESCU, G. BRASAT, V. RUSU

**Etude cinétique de la réaction de formation du monométhyladipate** 834



Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista Material Plastice, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 12—202, România.

## „A X-a Conferință Națională de Chimie Analitică"
## —Iași, 19—20 septembrie 1991—

Societatea de Chimie Analitică din România organizează în perioada 19—20 septembrie 1991, cu sprijinul filialei sale din Iași, „A X-a Conferință Națională de Chimie Analitică".

Conferința își va desfășura lucrările în localul Facultății de Chimie Industrială a Institutului Politehnic „Gh. Asachi" din Iași.

Cei ce doresc să participe cu lucrări la această manifestare științifică sînt rugați să trimită un rezumat de maximum o pagină dactilografiată la două rînduri la sediul Societății din Bulevardul Republicii 13, Sector 3, 70346 — București, adresat secretarei Societății D-na Chelaru Aurelia. Termenul limită de trimitere a rezumatului, în două exemplare, este de 1 iunie 1991.

Rezumatul trebuie să aibă un titlu cît mai concis, să menționeze numele și adresa exactă a autorilor, iar numele autorului care prezintă lucrarea să fie subliniat.

Comitetul de organizare al Conferinței va comunica autorilor acceptarea lucrărilor pînă la data de 1 august 1991.

Taxa de participare la această Conferință este de 200 lei și va trebui achitată la sediul Societății din București, pînă la data de 1 august 1991.

## Al III-lea simpozion „Zeoliții în tehnologia modernă"

Colectivul de cadre didactice al catedrei de Tehnologie Chimică și Catalitică, de la Facultatea de Chimie, organizează în zilele de 28—30 noiembrie 1991, al 3-lea Simpozion tehnico-științific cu tema: **„ZEOLIȚII ÎN TEHNOLOGIA MODERNĂ"** și vă invită să participați cu lucrări sau conferințe care să se încadreze în următoarea tematică:

1. Sinteza și caracterizarea zeoliților;
2. Catalizatori zeolitici și cataliză;
3. Sorbția și separarea pe zeoliți;
4. Schimbul ionic pe zeoliți;
5. Zeoliți naturali;
6. Utilizări diverse.

Cei interesați să participe cu lucrări la această manifestare științifică sînt rugați să trimită un referat de maximum 15 rînduri, dactilografiate la 2 rînduri, pînă la data de 15 aprilie 1991, pe adresa facultății: UNIVERSITATEA Al. I. CUZA IAȘI — FACULTATEA DE CHIMIE — B-dul M. Eminescu nr. 11, 6600 — Telefon: 981 — 47540/147; 74420/251 — în atenția doamnei conf. dr. Eveline Popovici — secretara comitetului de organizare, cu specificarea formei de prezentare: conferință, comunicare (plan sau poster).

Confirmarea înscrierii Dvs. și alte detalii privind desfășurarea simpozionului vă vor fi comunicate printr-o circulară, la adresa indicată de Dvs.

VALERIU V. JINESCU

# Principiul energiei critice

## VIII. Solicitări compuse în condiții de fluaj

C.Z.: 621.3.013.1

*Se aplică principiul energiei critice la calculul solicitărilor compuse (cu tensiuni normale și tangențiale) în condiții de fluaj staționar. Au fost stabilite expresii pentru degradarea totală, precum și pentru gruparea admisibilă de solicitări compuse. Lucrarea se încheie cu un exemplu de calcul a duratei maxime admise de solicitare a unui racord solicitat în condiții de fluaj.*

*The principle of critical energy is applied to the calculation of compound stresses (with normal and tangential stresses) under conditions of stationary creep. Expressions for the total degradation and for the allowable group of compound stresses have been established. The paper ends with a calculation example of the maximum allowable time of stress on a joint to which stress is applied under conditions of creep.*

*Принцип критической энергии применяют к расчёту сложных нагрузок (при нормальных или тангенциальных напряжениях) в условиях стационарной ползучести. Были установлены выражения для общего разрушения, а также и для позволенной группировки сложных нагрузок. Работа заканчивается примером расчёта максимально допустимой продолжительности нагрузки соединения в условиях ползучести.*

### 12. *Solicitări compuse în condiții de fluaj staționar*

#### 12.1. *Degradarea totală*

Dacă un corp este solicitat în condiții de fluaj staționar cu tensiuni normale (de tracțiune și de încovoiere) și tangențiale (de forfecare și torsiune), atunci degradarea totală este suma degradărilor produse de fiecare dintre aceste tensiuni. Se tratează cazul general corespunzător situației în care fie tensiunile sau duratele critice la tracțiune (compresiune), încovoiere, forfecare și torsiune sînt diferite, fie duratele efective de solicitare la aceste tensiuni sînt diferite.

Prin aplicarea principiului energiei critice, ținînd seamă și de relațiile (97), (129) și (132), în cazul solicitării la temperatura $T \geqslant T_{fl}$, se obține:

$$D = \left(\frac{t_t}{t_{cr,t}}\right)^u \cdot \left(\frac{\sigma_t}{\sigma_{cr,t}}\right)^{n+1} + \left(\frac{t_i}{t_{cr,i}}\right)^u \cdot \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_{cr,i}}\right)^{n+1} \cdot$$

$$\cdot \operatorname{sign}\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_t}\right) + \left(\frac{t_\tau}{t_{cr,\tau}}\right)^u \cdot \left(\frac{\tau}{\tau_{cr}}\right)^{n+1} + \left(\frac{t_{\tau t}}{t_{cr,\tau_t}}\right)^u \cdot \left(\frac{\tau_t}{\tau_{cr,t}}\right)^{n+1} . \tag{138}$$

Relația (138) se aplică în cazul în care $\sigma_t$ este de întindere. În relația (138), $t_{cr,t}$ este durata pînă la sfîrșitul zonei de fluaj stabilizat (sau durata pînă la rupere) în cazul solicitării cu tensiunea de tracțiune $\sigma_{cr,t}$ la temperatura $T \geqslant T_{fl}$, iar $t_t$ este durata solicitării la aceeași temperatură, însă cu tensiunea de tracțiune $\sigma_t < \sigma_{cr,t}$.

Aceeași semnificație o au mărimile din celelalte paranteze, ele referindu-se, însă, la tensiunile de încovoiere, $\sigma_i$ de forfecare, $\tau$, sau de torsiune, $\tau_t$;

$$\operatorname{sign}\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_t}\right) = \begin{cases} +1, \text{ în fibra în care } \tau_i \text{ produce întindere;} \\ -1, \text{ în fibra în care } \tau_i, \text{ produce compresiune.} \end{cases}$$

Dacă $\sigma_t$ este tensiunea de compresiune, atunci:

$$D = \left(\frac{t_t}{t_{cr,t}}\right)^u \cdot \left(\frac{\sigma_t}{\sigma_{cr,t}}\right)^{n+1} - \left(\frac{t_i}{t_{cr,i}}\right)^u \cdot \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_{cr,i}}\right)^{n+1} \cdot$$

$$\cdot \operatorname{sign}\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_t}\right) - \left(\frac{t_\tau}{t_{cr,\tau}}\right)^u \cdot \left(\frac{\tau}{\tau_{cr}}\right)^{n+1} - \left(\frac{t_{\tau_t}}{t_{cr,\tau_t}}\right)^u \cdot$$

$$\cdot \left(\frac{\tau_t}{\tau_{cr,t}}\right)^{n+1} \tag{139}$$

Prin analogie cu relațiile (130) și (133), exprimînd degradarea numai în funcție de durate, se obține:

$$D = \left(\frac{t_t}{t_{cr,t}}\right)^u + \left(\frac{t_i}{t_{cr,i}}\right)^u \cdot \operatorname{sign}\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_t}\right) + \left(\frac{t_\tau}{t_{cr,\tau}}\right)^u + \left(\frac{t_{\tau_t}}{t_{cr,\tau_t}}\right)^u \tag{140}$$

în care, $t_t$ este durata solicitării la temperatura $T \geqslant T_{fl}$ cu tensiunea $\sigma_t$, iar $t_{cr,t}$ este durata (critică) pînă la sfîrșitul zonei de fluaj stabilizat la aceeași

Nota a VII-a a apărut in Rev. Chimie *41*, nr. 9, 1990, p. 677.

Prof. dr. ing. VALERIU V. JINESCU, Institutul Politehnic-București. Facultatea de Mecanică.

temperatură, $T$, şi la aceeaşi tensiune, $\sigma_t$. La fel se pun problemele la solicitările de încovoiere, $t_i$, de forfecare, $t_\tau$, şi de torsiune, $t_{\tau_t}$.

Prin analogie cu relaţiile (131) şi (134) rezultă:

$$D = \left(\frac{\sigma_t}{\sigma_{cr,t}}\right)^{n+1} + \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_{cr,i}}\right)^{n+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_t}\right) + \\ + \left(\frac{\tau}{\tau_{cr}}\right)^{n+1} + \left(\frac{\tau_t}{\tau_{cr,t}}\right)^{n+1} \qquad (141)$$

în care, $\sigma_t$ şi $\sigma_{cr,t}$ corespund aceleiaşi durate de solicitare, $t_t$, şi aceleiaşi temperaturi $T \geqslant T_{fl}$. La fel, $\sigma_i$ şi $\sigma_{cr,i}$ corespund aceleiaşi durate $t_i$ (egală sau diferită de $t_t$) şi aceleiaşi temperaturi $T$ etc.

Dacă pe intervale de timp $\Delta t_i$ tensiunile iau valori diferite, şi anume $\sigma_{t,i}$; $\sigma_{i,i}$; $\tau_i$ şi $\tau_{t,i}$, atunci fiecare raport din relaţiile (138) — (141) se înlocuieşte cu o sumă. De exemplu, relaţia (140) devine:

$$D = \sum_i \left(\frac{\Delta t_t}{t_{cr,t}}\right)_i^u + \sum_i \left(\frac{\Delta t_i}{t_{cr,i}}\right)_i^u \cdot \text{sign}\left(\frac{\sigma_{i,i}}{\sigma_{t,i}}\right) + \\ + \sum_i \left(\frac{\Delta t_\tau}{t_{cr,\tau}}\right)_i^u + \sum_i \left(\frac{\Delta t_{\tau_t}}{t_{cr,\tau_t}}\right)_i^u \qquad (142)$$

în care $(t_{cr,t})_i$ se determină pentru nivelul $\sigma_{t,i}$ al tensiunii, $(t_{cr,i})_i$ — pentru valoarea $\sigma_{i,i}$ a tensiunii etc.

12.2. *Gruparea admisibilă de solicitări compuse*

Gruparea efectivă de solicitări compuse în condiţii de fluaj determină o anumită degradare totală, $D^*$, *în raport cu starea admisibilă;* aceasta poate fi calculată cu oricare dintre relaţiile (138)—(142), în care mărimile critice se înlocuiesc cu mărimile admisibile corespunzătoare, calculate ca la subcapitolul 11.3.

De exemplu, dacă durata critică se determină pentru o tensiune egală cu tensiunea aplicată, atunci degradarea $D^*$ rezultă din relaţia (140) sub forma:

$$D^* = \left(\frac{t_t}{t_{ad,t}}\right)^u + \left(\frac{t_i}{t_{ad,i}}\right)^u \cdot \text{sign}\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_t}\right) + \left(\frac{t_\tau}{t_{ad,\tau}}\right)^u + \left(\frac{t_{\tau_t}}{t_{ad,\tau_t}}\right) \qquad (143)$$

în care:

$$t_{ad,t} = \frac{t_{cr,t}}{c_t}\ ;\ t_{ad,i} = \frac{t_{cr,i}}{c_i}\ ;\ t_{ad,\tau} = \frac{t_{cr,\tau}}{c_\tau}\ ;\ t_{ad,\tau_t} = \frac{t_{cr,\tau_t}}{c_{\tau_t}}\ .$$

Gruparea $D^*$ se consideră admisibilă dacă este îndeplinită condiţia $D^* \leqslant 1$ [vezi şi rel. (108)].

În general, se acceptă $D^* = 1$, deoarece dispersia valorilor mărimilor critice, la determinarea mărimilor admisibile, este inclusă în valoarea coeficientului de siguranţă. Cu cît împrăştierea caracteristicilor fizice este mai mare sau cu cît probabilitatea cu care se determină acea caracteristică este mai mică, cu atît coeficientul de siguranţă se alege mai mare.

Dacă duratele de solicitare sînt diferite, se poate scrie, de exemplu, $t_i = k_i \cdot t_t$; $t_\tau = k_\tau \cdot t_t$ şi $t_{\tau_t} = k_{\tau_t} \cdot t_t$, încît, din relaţia (143) cu condiţia $D^* = 1$,

**Tabelul 9**

MODUL DE CALCUL AL DURATEI MAXIME ADMISIBILE

| | Mărimea | Simbol | Relaţia | Valoarea | Observ. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Tensiunea efectivă de tracţiune, MPa | $\sigma_t$ | — | 56,10 | |
| 2 | Tensiunea efectivă de încovoiere, MPa | $\sigma_i$ | — | 49,23 | |
| 3 | Tensiunea de forfecare, MPa | $\tau$ | — | 28,50 | |
| 4 | Tensiunea de torsiune, MPa | $\tau_t$ | — | 36,95 | |
| 5 | Durata critică, h, la: $\sigma = \sigma_t$ şi $T = 594°C$ | $t_{cr,t}$ | — | 20 000 | |
| 6 | Durata critică, h, la: $\sigma = \sigma_i$ şi $T = 594°C$ | $t_{cr,i}$ | — | 41 250 | |
| 7 | Durata critică, h, la: $\tau = \tau$ şi $T = 594°C$ | $t_{cr,\tau}$ | — | 223 000 | |
| 8 | Durata critică, h, la: $\tau = \tau_t$ şi $T = 594°C$ | $t_{cr,\tau_t}$ | — | 61 300 | |
| 9 | Durata admisibilă, h: — la tracţiune | $t_{ad,t}$ | $\frac{t_{cr,t}}{c_t}$ | 11 111,1 | $c_t = 1,8$ |
| | — la încovoiere | $t_{ad,i}$ | $\frac{t_{cr,i}}{c_i}$ | 29 464,3 | $c_i = 1,4$ |
| | — la forfecare | $t_{ad,\tau}$ | $\frac{t_{cr,\tau}}{c_\tau}$ | 148 667 | $c_\tau = 1,5$ |
| | — la torsiune | $t_{ad,\tau_t}$ | $\frac{t_{cr,\tau_t}}{c_\tau}$ | 40 867 | $c_{\tau_t} = 1,5$ |
| 10 | Durata maximă admisibilă a solicitării la tracţiune în prezenţa şi a celorlaltor solicitări, h | $t_{t,\max}$ | (144) | 6 211,268 | |

se obține durata maximă admisibilă a solicitării la tracțiune în prezența și a celorlalte solicitări:

$$t_{t,\max} = \left[\left(\frac{1}{t_{ad,t}}\right)^u + \left(\frac{k_l}{t_{ad,l}}\right)^u \cdot \text{sign}\left(\frac{\sigma_l}{\sigma_t}\right) + \left(\frac{k_\tau}{t_{ad,\tau}}\right)^u + \left(\frac{k_{\tau_t}}{t_{ad,\tau_t}}\right)^u\right]^{-\frac{1}{u}} \quad (144)$$

În mod analog pot fi scrise relații pentru $t_{t,\max}$ pe baza relației pentru $D^*$ dedusă din expresia generală (138). În acest caz, cu $D^* = 1$, se obține:

$$t_{t,\max} = \left[\left(\frac{1}{t_{ad,t}}\right)^u \cdot \left(\frac{\sigma_t}{\sigma_{ad,t}}\right)^{n+1} + \left(\frac{k_l}{t_{ad,l}}\right)^u \cdot \left(\frac{\sigma_l}{\sigma_{ad,l}}\right)^{n+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{\sigma_l}{\sigma_t}\right) + \left(\frac{k_\tau}{t_{ad,\tau}}\right)^u \cdot \left(\frac{\tau}{\tau_{ad}}\right)^{n+1} + \left(\frac{k_{\tau_t}}{t_{ad,\tau_t}}\right)^u \cdot \left(\frac{\tau_t}{\tau_{ad,t}}\right)^{n+1}\right]^{-\frac{1}{u}} \quad (145)$$

în care $t_{ad,l}$ se calculează pe baza lui $t_{cr,l}$, iar $\sigma_{ad,l}$ se determină pe baza lui $\sigma_{cr,l}$, atît $t_{cr,l}$, cît și $\sigma_{cr,l}$ avînd semnificațiile înscrise sub relația (138).

Dacă pe intervale de timp $\Delta t_l$ tensiunile iau valori diferite, notate cu $\sigma_{t,i}$; $\sigma_{l,i}$ etc., atunci, prin analogie cu relația (142), relația (143) devine:

$$\sum_i \left(\frac{\Delta t}{t_{ad,t}}\right)_i^u + \sum_i \left(\frac{\Delta t_l}{t_{ad,l}}\right)_i^u \cdot \text{sign}\left(\frac{\sigma_{l,i}}{\sigma_{t,i}}\right) + \sum_i \left(\frac{\Delta t_\tau}{t_{ad,\tau}}\right)_i^u + \sum_i \left(\frac{\Delta t_{\tau_t}}{t_{ad,\tau_t}}\right)_i^u = 1, \quad (146)$$

în care s-a înlocuit $D^* = 1$.

12.3. *Exemplu de calcul*

În secțiunea periculoasă a unui racord construit dintr-un oțel slab aliat, solicitat la temperatura $T = 594°C > T_{fl}$ tensiunile efective au valorile (constante în timp) înscrise în tabelul 9.

Pe durata de funcționare a utilajului la care este sudat racordul se prevede un număr de opriri și reporniri relativ redus (sub 150—200), astfel încît:

— se admite că solicitarea este cvasistatică;

— în cazul care se analizează $\sigma_t$ este determinat de presiune, pe cînd $\sigma_l$, $\tau$ și $\tau_t$ provin din montaj. Utilajul întîi se aduce la temperatura de regim ($T = 594°C$) și abia după aceasta este supus presiunii interioare, astfel încît:

$$t_l = t_\tau = t_{\tau_t} = k \cdot t_t$$

în care $k = k_l = k_\tau = k_{\tau_t} = 1{,}09$.

Calculul lui $t_{t,\max}$ se face pentru fibra întinsă, unde starea de solicitare este cea mai dezavantajoasă; $\text{sign}\left(\frac{\sigma_l}{\sigma_t}\right) = +1$. Cu aceste precizări, din relația (144) rezultă:

$$t_{t,\max} = \left[\left(\frac{1}{t_{ad,t}}\right) + \left(\frac{1{,}09}{t_{ad,l}}\right) + \left(\frac{1{,}09}{t_{ad,\tau}}\right) + \left(\frac{1{,}09}{t_{ad,\tau_t}}\right)\right]^{-1}$$

în care $u = 1$, conform observației de sub relația (122).

În urma calculului se obține (tabelul 9) că durata solicitării la tracțiune maximum admisă, în prezența și a celorlaltor sarcini, este $t_{t,\max} = 6\,211{,}268$ h ceea ce reprezintă aproximativ 55,9 % din durata admisibilă la tracțiune ($t_{ad,t}$), corespunzătoare cazului în care recordul ar fi solicitat numai cu tensiunea $\sigma_t = 56{,}10$ MP

Intrat în redacție: 13.III.1990

Cu ocazia aniversării a 125 de ani de existență a Academiei Române, Institutul de Chimie Fizică organizează în colaborare cu unitățile interesate din domeniul învățămîntului de chimie și din industria chimică și petrochimică, a 16-a ediție a mesei rotunde:

„ECHILIBRE ÎNTRE FAZE"

Lucrările mesei rotunde se vor desfășura în ziua de 12 iunie 1991 în localul Academiei Române, din Calea Victoriei 125.

Cei ce doresc să participe la această masă rotundă, sînt rugați să transmită titlul lucrărilor și adresa exactă a autorilor pînă la data de 6 mai 1991, pe adresa: Dr. doc. D. I. Marchidan, Institutul de chimie fizică, Splaiul Independenței 202, București 77208.

Confirmarea înscrierii lucrărilor în program și detaliile organizatorice vor fi comunicate ulterior.

RODICA VÎLCU
MIHAI CONTINEANU

# Studiul cinetic asupra speciilor radicalice formate la radioliza poliacrilamidei

C.Z.; 66.092: 678.745.842

*S-a efectuat un studiu cinetic asupra speciilor paramagnetice formate la radioliza γ a poliacrilamidei tip Puscher 550. Precesul dispariției termice a radicalilor se produce cu modificarea ordinului de reacție de la 3 la 2 și cu valori mari ale energiilor de activare, determinat de mobilitatea lanțului macromolecular.*

*The paper presents a kinetic study of the paramagnetic species formed at the γ-radiolysis of the Puscher 550 type polyacrylamide. The process of thermal disappearence of the radicals takes place with the modification of the reaction order from 3 to 2 and with high values of the activation energy, determined by the mobility of the macromolecular chain.*

*Проведено кинетическое изучение парамагнитных специй, образующихся при γ-радиолизе полиакриламида типа Пушер 550. Процесс термического исчезновения радикалов протекает с изменением порядка реакции с 3-го на 2-й при больших значениях энергий активации, что определяется подвижностью макромолекулярной цепи.*

## 1. Partea experimentală

Probele de poliacrilamidă (PAA) tip Puscher 500 s-au iradiat la temperatura camerei cu o sursă de radiații γ ale $^{60}Co$ cu activitatea de $4{,}8 \cdot 10^{12}$ Bq cu doze de ordinul $10^4$ Gy. Spectrele probelor iradiate s-au înregistrat la un spectrograf ART 5, care operează în banda X, avînd modulația în înaltă frecvență de 100 KHz. Pentru calculul factorului $g$ s-a folosit ionul $Mn^{2+}$ în matrice de $CaCO_3$.

Într-o lucrare anterioară [1] efectuată asupra PAA a fost studiată natura speciilor radicalice, fără a se lua în considerare aspectele cinetice, de aceea, este interesantă abordarea acestei probleme, pentru obținerea de indicații asupra mecanismului dispariției termice a acestor radicali.

## 2. Rezultate

Spectrul RPE al unei probe de PAA tip Puscher [2], iradiată la temperatura camerei, cu o doză de $5 \cdot 10^3$ Gy, este prezentat în figura 1, în care se vede că are o structură de cvintet.

Semnalul înregistrat este caracterizat de un factor $g = 2{,}0035$ și o lărgime pic-pic $\Delta H = 8{,}41$ G.

În figura 2 este reprezentată variația intensității semnalului cu doza integrală de iradiere. Pe curba trasată se observă că, pentru timpi scurți de iradiere, intensitatea semnalului crește liniar cu doza,

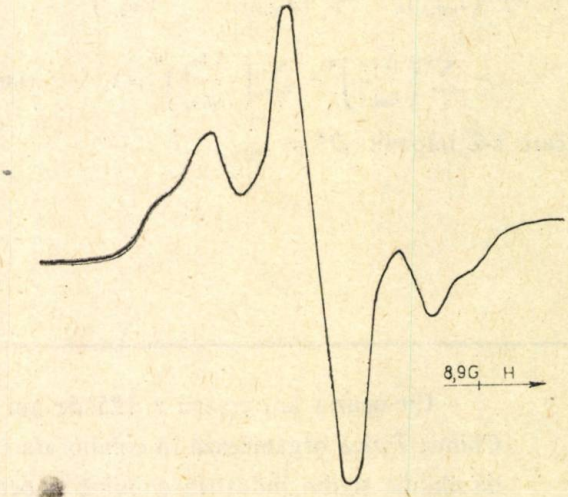



Fig. 1. Spectrul RPE al unei probe de PAA tip Puscher 500 iradiată γ la temperatura camerei.

atinge un maxim la $15 \cdot 10^4$ Gy după care are loc o scădere bruscă, urmată de atingerea unui palier. Aliura curbei sugerează următoarea comportare a radicalilor în procesul de radioliză: pe porțiunea ascendentă se acumulează liniar cu doza, iar viteza de dispariție este mică. După atingerea concentrației corespunzătoare maximului curbelor, viteza de dispariție a radicalilor, prin recombinare și reacție cu oxigenul, devine mai mare decît viteza de formare prin iradiere, ceea ce determină scăderea bruscă a semnalului. La timpi lungi se stabilește

Prof. dr. doc. ing. RODICA VÎLCU și dr. chim. MIHAI CONTINEANU
Institutul Politehnic — București Facultatea de Tehnologie Chimică.

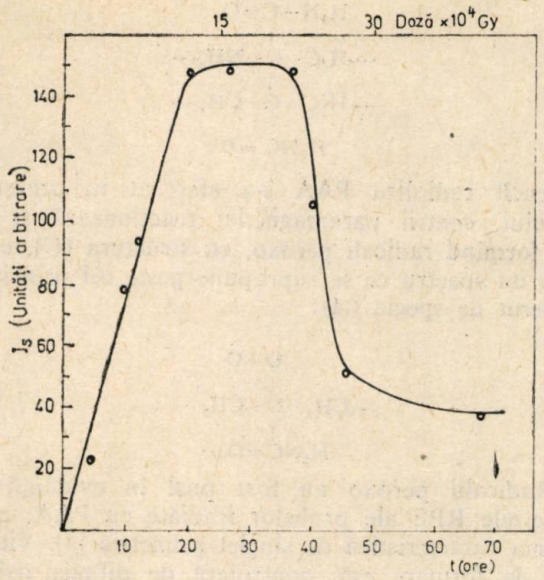



Fig. 2. Dependența semnalului RPE de doza integrală.

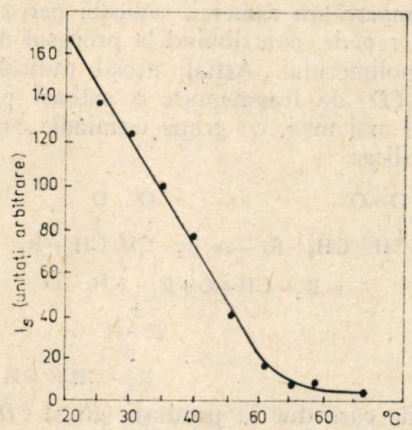



Fig. 3. Variația izocronă a intensității semnalului RPE pentru o probă de PAA iradiată γ.

un echilibru între cele două procese, ceea ce explică atingerea palierului.

Stabilitatea termică a radicalilor a fost urmărită trasînd izocroma de reacție. Pentru aceasta, o probă de PAM iradiată γ s-a încălzit cîte 5 min, din 5 în 5°C, la temperaturi cuprinse între temperatura camerei și cea de dispariție completă a radicalilor, înregistrîndu-se de fiecare dată semnalul RPE. În figura 3 sînt prezentate rezultatele obținute. Forma curbei, trasată în condițiile menționate, arată că dispariția centrilor paramagnetici respectă un proces liniar, care începe de la temperatura camerei și se termină în jur de 60°C, după care se atinge un palier la o valoare mică a concentrației de radicali.

Pentru a studia cinetica recombinării termice a centrilor paramagnetici s-au trasat izotermele de reacție, adică variația izotermă a intensității semnalelor RPE în funcție de timp. Pentru domeniul de temperaturi cuprinse între 40 și 45°C, reprezentînd grafic $1/I_s^2$ funcție de timp, s-au obținut drepte, dovedind că procesul de recombinare verifică o cinetică de ordinul III. În figura 4 se exemplifică această reprezentare pentru temperatura de 40°C.

Pentru domeniul de temperaturi cuprins între 47 și 65°C, reprezentînd grafic $1/I_s$ funcție de timp, s-au obținut, de asemenea, drepte, dovedind că se verifică o cinetică de ordinul doi. În figura 5 se exemplifică reprezentarea de la 47,5°C.

Din pantele dreptelor obținute, pentru temperaturile la care s-a lucrat, s-au calculat constantele de viteză ale căror valori sînt date în tabelul 1.

**Tabelul 1**

PARAMETRII CINETICI PENTRU DISPARIȚIA TERMICĂ A RADICALILOR FORMAȚI LA RADIOLIZA PAA TIP PUSCHER 500

| $t$, °C | 40 | 42,5 | 45 | 47,5 | 50 | 52,5 | 55 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $k, 10^{-5}$ | 0,0104 | 0,047 | 0,404 | 2,5 | 8 | 16,6 | 21,5 |
| Ordin de reacție | 3 | 3 | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 |

Reprezentînd grafic lg $k$ funcție de $1/T$, s-au obținut drepte din panta cărora s-au calculat energiile de activare de: 147,25 kcal/mol pentru pro-

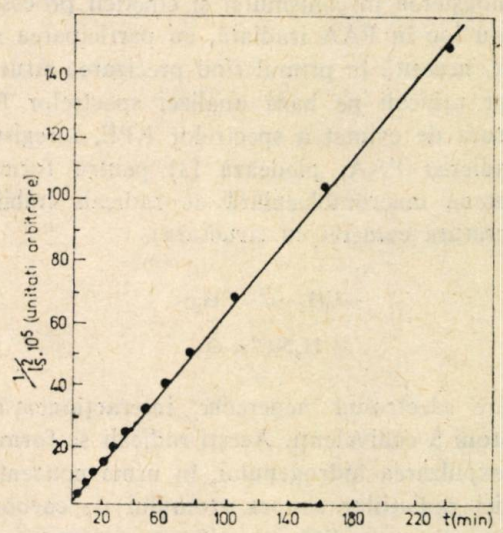



Fig. 4. Variația $1/I_s^2$ funcție de timp, la 40°C, pentru o probă de PAA iradiată γ.

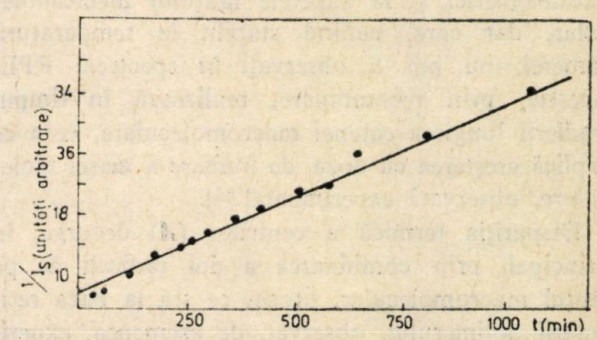


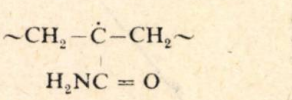

Fig. 5. Reprezentarea $1/I_s$ funcție de timp, la 47,5°C, pentru o probă de PAA iradiată γ.

cesul de ordinul III şi 71 kcal/mol pentru cel de ordinul II.

Rezultatele cinetice prezentate reliefează faptul că, în jurul temperaturii de 45°C, procesul de dispariţie termică a radicalilor se produce cu modificarea ordinului de reacţie de la III la II. Acest lucru se corelează cu schimbarea de pantă, pusă în evidenţă pe izocrona de reacţie, dovedind existenţa a două procese cu ordine diferite de reacţie. Explicaţia acestei constatări ar putea fi pusă pe seama modificării mobilităţii segmentelor polimerului cu variaţia temperaturii, care afectează migrarea radicalilor, respectiv cinetica recombinării lor.

Valorile mari ale energiilor de activare, obţinute experimental pentru ambele cinetici, sînt în concordanţă cu ideea că viteza de recombinare termică a radicalilor este determinată de mobilitatea lanţului macromolecular şi care, la rîndul ei, este influenţată puternic de temperatură. Dovadă în acest sens este faptul că cinetica de ordinul III, care este verificată la temperaturi mai joase decît cea de ordinul II, are o energie de activare dublă. Pe de altă parte, ordinele globale de reacţie II şi III găsite experimental, pentru dispariţia termică a centrilor paramagnetici, dovedesc că procesul de recombinare este complex, înţelegînd prin aceasta că radicalii pot participa la mai multe reacţii, care includ mecanisme diferite.

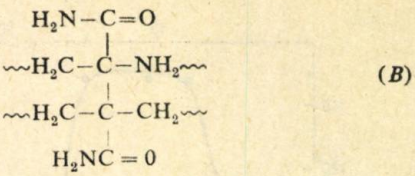
Cunoaşterea mecanismului şi cineticii proceselor, care au loc în PAA iradiată, cu participarea radicalilor, necesită în primul rînd precizarea structurii acestor radicali pe baza analizei spectrelor RPE. Structura de cvintet a spectrelor RPE, înregistrată la iradierea PAA, pledează [3] pentru formarea pe catena macromoleculară de radicali stabili la temperatura camerei cu structura:



(*A*)

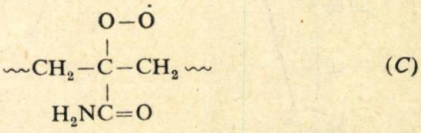
în care electronul nepereche interacţionează cu 4 protoni β echivalenţi. Aceşti radicali se formează prin expulzarea hidrogenului, în urma concentrării energiei radiaţiilor asupra atomului de carbon ce conţine grupa amidică. Identificarea cromatografică a $H_2$ constituie un suport în favoarea acestei atribuiri. Trebuie precizat, însă, că se pot forma centri paramagnetici şi la capetele lanţului macromolecular, dar care, nefiind stabilit la temperatura camerei, nu pot fi observaţi în spectrele RPE. Aceştia, prin recombinare, realizează în timpul iradierii lungirea catenei macromoleculare, ceea ce explică creşterea cu doza de iradiere a masei moleculare, observată experimental [4].

Dispariţia termică a centrilor (*A*) decurge, în principal, prin combinarea a doi radicali de pe lanţul macromolecular, proces ce stă la baza reticulării polimerului, observat, de asemenea, experimental [4]:



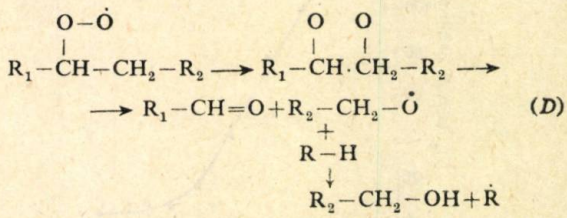
(*B*)

Întrucît radioliza PAA s-a efectuat în prezenţa aerului, centrii paramagnetici reacţionează şi cu $O_2$ formînd radicali peroxo, cu structura (*C*), care dau un spectru ce se suprapune peste cel principal generat de specia (*A*):



(*C*)

Radicalii peroxo au fost puşi în evidenţă în spectrele RPE ale probelor iradiate cu PAA, prin forma caracteristică de singlet asimetric [4]. Viteza lor de formare este controlată de difuzia oxigenului în matricea solidă a polimerului unde s-au format centrii paramagnetici de tip (*A*) [5]. Spre deosebire, însă, de centrii de tip (*A*), care sînt stabili la temperatura camerei, radicalii peroxo dispar mult mai repede, contribuind la procesul de degradare a polimerului. Astfel, aceşti radicali suferă procesul (*D*) de fragmentare a catenei principale în lanţuri mai mici, cu grupe terminale carbonilice şi hidroxilice:



(*D*)

Reacţiile care duc la produşii (*B*) şi (*D*) au loc concomitent la toate temperaturile la care s-a efectuat cinetica de dispariţie a radicalilor, dar ponderea lor variază în funcţie de temperatura de lucru, ceea ce poate contribui la modificarea ordinului de reacţie.

Dispariţia radicalilor peroxo în timpul iradierii, pentru a trece în produşi neradicali, explică de ce la iradierea cu doze mari a PAA se înregistrează semnale RPE de intensitate mică (fig. 2) şi, totodată, scăderea masei moleculare.

Implicaţiile fizico-chimice ale comportării radiochimice a PAA sînt de mare importanţă practică pentru cunoaşterea, în general, a proceselor ce contribuie la degradarea naturală a polimerilor sintetici, sub acţiunea aerului şi a luminii solare.

**Bibliografie**


1. CONTINEANU, M. şi CONSTANTINESCU, O., Rev. Chim. (Bucureşti).
2. NAN, FR., HENNING-SCHLOSSER, L. şi SZALKAI, A., Rev. Chim. (Bucureşti), 29, nr. 5, 1978, p. 407.
3. MILINCIUK, V. K. şi DUDAREV, V. Y., Visoc. Energ., 6, nr. 2, 1969, p. 133.
4. VÎLCU, R., TONESCU-BUJOR, I., CONTINEANU, M. şi DEMETRESCU, I., J. Polim. Sci., *sub tipar*.
5. MATSUGASHITA, T. şi SHINOHARA, K., J. Chem. Phys., 35, 1961, p. 1 652.
6. INGALLS, R. B. şi WALLS, L. A., J. Chem. Phys., 35, 1961, p. 370



**Intrat în redacţie: 13.X.1989**

BUJOR OLTEANU

# Probleme actuale în prelucrarea țițeiului

## V. Procese catalitice de prelucrare a produselor petroliere reziduale (2)

C.Z.: 665.6:66.097.3

*Avantajele tehnico-economice pe care le prezintă procesele catalitice, care asigură o conversie selectivă a materiilor prime în produse mai valoroase, au dus la o continuă dezvoltare a tehnologiilor de prelucrare termocatalitică a căror pondere depășește considerabil pe cea a proceselor termice de conversie. Sînt prezentate principalele progrese înregistrate în domeniul proceselor catalitice de conversie a produselor petroliere reziduale.*

*The technical and economical advantages of the catalytic processes that ensure a selective conversion of feedstock into higher grade products led to a continuous development of thermocatalytic processes whose share exceeds considerably the share of thermal conversion processes. The article shows the main progress recorded in the field of reduced crude catalytic conversion processes.*

*Технико-экономические преимущества каталитических процессов, которые обеспечивают избирательную конверсию сырья в более ценные продукты привели к непрерывному развитию термокаталитических технологий переработки доля которых значительно превосходит долю термических процессов конверсии. Описаны главные достижения в области каталитических процессов конверсии побочных нефтяных продуктов.*

Procesele de conversie termică a produselor petroliere reziduale, descrise în prima parte a acestui articol, [1], nu satisfac în suficientă măsură cerințele actuale de produse petroliere de calitate și nu asigură un nivel optim de valorificare.

Pentru a crește eficiența economică a rafinăriilor, au fost efectuate numeroase studii și cercetări pentru prelucrarea catalitică a reziduului (păcuri) de la distilarea atmosferică a țițeiului. Păcurile și reziduurile de la distilarea în vid sînt de compoziții diferite, în funcție de proveniența și calitatea țițeiurilor. În tabelul 1 sînt date principalele proprietăți ale unor asemenea reziduuri petroliere.

Cu toate efectele nedorite pe care le au metalele, asfaltenele și heterocompușii asupra catalizatorilor, s-au înregistrat progrese remarcabile în adaptarea tehnologiilor de cracare catalitică și de hidrogenare catalitică pentru conversia produselor petroliere reziduale.

Fabricarea unor noi tipuri de catalizatori, cu structuri și activități adecvate prelucrării produselor petroliere reziduale, rezistenți la metale, au favorizat industrializarea mai multor procese catalitice pentru prelucrarea păcurilor.

Dr. ing. BUJOR OLTEANU, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării — Ploiești.

### I. Procese de cracare catalitică a produselor petroliere reziduale

Procesele de cracare catalitică a distilatelor grele ocupă primul loc între procesele de conversie a produselor distilate grele în benzine, motorine și gaze de chimizare.

În figura 1 sînt prezentate schemele de principiu ale instalațiilor de cracare catalitică tip fluid [2, 3].

Cracarea catalitică a materiilor prime reziduale prezintă o serie de particularități comparativ cu cracarea catalitică a materiilor prime distilate. Introducerea de păcură în amestec cu distilatul de vacuum la alimentarea instalațiilor de cracare catalitică poate fi făcută numai în cazul cunoașterii compoziției materiilor prime, folosind catalizatori adecvați și o tehnică specială în operare.

#### 1. *Particularitățile cracării catalitice a materiilor prime reziduale*

Păcurile, în funcție de țițeiurile din care provin, conțin cantități diferite de metale, asfaltene și heterocompuși care influențează randamentele și costurile de prelucrare în cazurile în care se supun prelucrării în instalațiile convenționale de cracare catalitică.

**Tabelul 1**

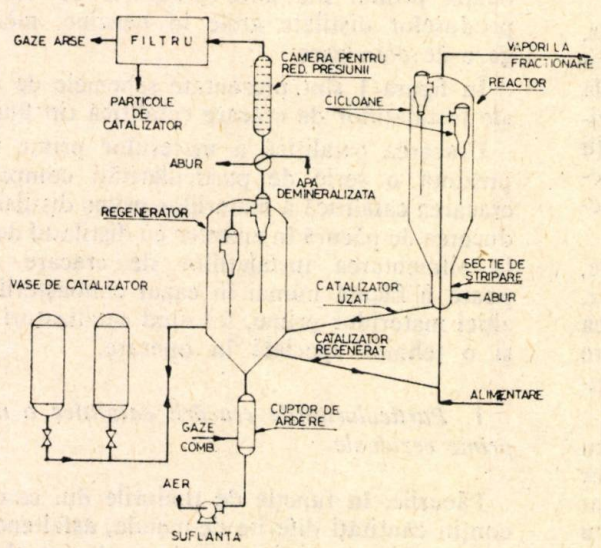
PRINCIPALELE PROPRIETĂȚI ALE UNOR REZIDUURI PETROLIERE CARE DEFINESC POSIBILITĂȚILE DE PRELUCRARE CATALITICĂ A ACESTORA

| Reziduul | % gr. față de țiței | Sulf, % gr. | Azot, % gr. | Ni + V, p.p.m. gr. | Asfaltene, % gr. | Cocs Conradson, % gr. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Păcură din țiței de Kuwait | 50 | 4,2 | 0,24 | 18—60 | 6 | 10 |
| Reziduu de la distilarea în vacuum a păcurii de Kuwait | 25 | 5,2 | 0,38 | 130 | 12 | 19 |
| Păcură din țiței arabian ușor | 50 | 2,75—3 | 0,16 | 34 | | 7,6 |
| Păcură din țiței arabian greu | 55—60 | 4,4 | 0,27 | 137 | 16 | 15 |
| Reziduu de la distilarea în vacuum a păcurii din țiței arabian greu | 30—35 | 5,6 | 0,67 | 220 | 21 | 25 |
| Păcură din țiței de Maya | 75—85 | 4,1 | 0,45 | 395 | 20 | 15 |
| Reziduu de la distilarea în vacuum a păcurii din țiței de Maya | 40—45 | 5,4 | 0,82 | 760 | 32 | 25 |
| Păcură din țiței ușor de Venezuela 343°C+ | 54 | 2,1 | 0,11 | 165 | | 9,7 |

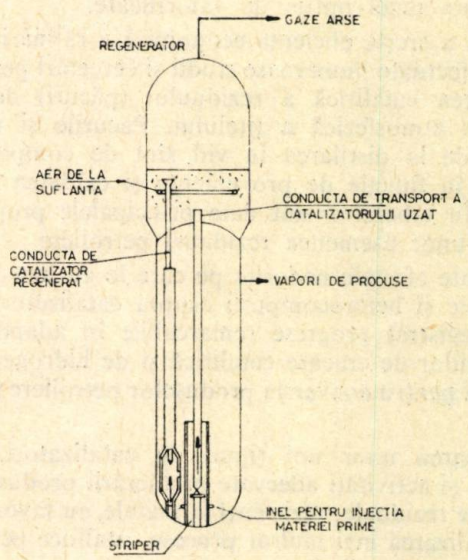
### A. Efectele nedorite ale metalelor și măsurile de prevenire a otrăvirii catalizatorilor cu metale

Sodiul și vanadiul accelerează dezactivarea catalizatorilor de cracare catalitică, iar nichelul catalizează reacțiile de dehidrogenare, afectînd selectivitatea.

Alte metale cum ar fi cromul, plumbul, fierul, cuprul constituie otrăvuri pentru catalizatori dar, datorită faptului că sînt în concentrații foarte reduse în materiile prime, nu au fost impuse măsuri pentru controlul și combaterea efectelor nedorite ale acestora. Unele studii au evidențiat formarea de eutectici ai vanadiului, care migrează în porii catalizatorului, dezactivîndu-l [4].




SCHEMA BLOCULUI DE REACTIE AL INSTALATIILOR TIP U.O.P.




SCHEMA BLOCULUI DE REACTIE AL INSTALATIEI KELLOGG ORTHOFLOW

Fig. 1. Scheme de principiu ale instalațiilor de cracare catalitică fluid [2, 3,14].

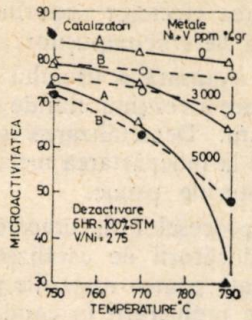



Fig. 2. Efectul temperaturii şi a metalelor asupra dezactivării catalizatorului [4].

În cazurile în care depunerile de metale pe catalizator ajung la 5 000 p.p.m. şi temperaturile în regenerator ating 760°C, se produce o scădere considerabilă a activităţii catalizatorilor de cracare catalitică aşa cum rezultă din figura 2 [4].

Pentru reducerea depunerilor de metale pe catalizatori, se injectează, în alimentare sau în motorinele de reciclu, pasivatori de metale (cum sînt cei de antimoniu şi bismut) care formează complecşi cu metalele, reducînd efectele de dehidrogenare şi diminuînd depunerile de metale pe suprafaţa şi în porii catalizatorilor [5,14].

În tabelul 2 sînt prezentate efectele obţinute cu pasivatori pe bază de bismut şi antimoniu [5].

**Tabelul 2**

EFECTELE PASIVATORILOR PE BAZĂ DE BISMUT ŞI ANTIMONIU ASUPRA EFECTELOR NICHELULUI [5]

*Cu ardere completă a cocsului*

| Catalizator | A | B | C | D |
|---|---|---|---|---|
| Nichel, % gr. | 0,33 | 0,33 | 0,33 | 0,33 |
| Pasivator | — | bismut „A" | bismut „B" | antimoniu |
| Conversie MAT, % gr. | 61 | 64 | 64 | 63 |
| Randamente, % gr.: | | | | |
| $C_5$—220°C | 40 | 44 | 45 | 44 |
| Motorină (LCO) | 21 | 20 | 20 | 20 |
| Cocs | 10,9 | 7,5 | 7,4 | 7,3 |
| $H_2$ | 1,11 | 0,61 | 0,72 | 0,68 |
| $H_2/CH_4$ | 2,5 | 1,3 | 1,6 | 1,6 |

*Cu ardere parţială a cocsului*

| Catalizator | H | I | J | K |
|---|---|---|---|---|
| Nichel, % gr. | 0,18 | 0,18 | 0,18 | 0,18 |
| Pasivator | — | bismut „A" | bismut „B" | antimoniu |
| Conversie MAT, % gr. | 56 | 61 | 60 | 59 |
| Randamente, % gr.: | | | | |
| $C_5$—220°C | 38 | 45 | 44 | 43 |
| Motorină (LCO) | 22 | 20 | 21 | 21 |
| Cocs | 8,5 | 5,5 | 5,4 | 5,6 |
| $H_2$ | 0,9 | 0,47 | 0,53 | 0,65 |
| $H_2/CH_4$ | 2,3 | 1,2 | 1,2 | 1,5 |

## B. Curbele de distilare ale materiilor prime supuse cracării catalitice fluid (CCF), şi măsurile ce se impun a fi luate pentru asigurarea vaporizării în condiţiile din conducta de reacţie (Riser)

Materiile prime reziduale au limite largi de distilare şi conţin hidrocarburi cu masă moleculară mare, aromate policiclice, policicloparafine, asfaltene, heterocompuşi care au efecte nedorite asupra performanţelor procesului de CCF dacă nu se iau măsuri speciale în operarea instalaţiilor.

Pentru a diminua efectul reacţiilor nedorite, materiile prime reziduale trebuie să fie injectate în Riser în aşa fel încît să se asigure:

— vaporizarea rapidă a materiei prime;

— răcirea rapidă a catalizatorului regenerat;

— o bună dispersie în particule mici atomizate în întreaga secţiune a riserului;

— accelerarea catalizatorului regenerat în suspensie în riser pentru a minimaliza amestecarea inversă şi a limita timpul de contact (la circa 3 s).

În figura 3 este dată curba de vaporizare în echilibru a unei păcuri în condiţiile din Riser şi în condiţiile în care se reglează temperatura din zona de reacţie, cu o injecţie de motorină grea de reciclu.

În figura 4 se prezintă o schemă de principiu a riserului amenajat pentru a se asigura vaporizarea şi dispersia materiei prime şi controlul temperaturii medii a amestecului [6].

Reglarea temperaturii medii a amestecului poate fi realizată prin injecţie de motorină grea de reciclu, în aval de introducerea materiei prime, care este astfel dozată, încît să se asigure o temperatură medie a amestecului în zona de reacţie cu 20—40°C mai mare decît temperatura de la ieşirea din riser cu scopul de a se asigura o distribuţie optimă a produselor de reacţie. Profilul temperaturilor în riser este prezentat în figura 5 [6].

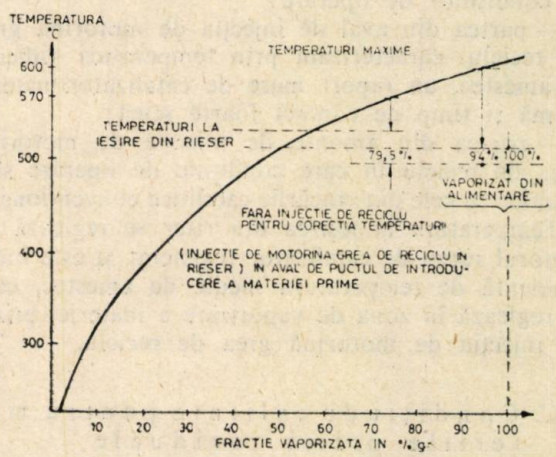



Fig. 3. Curba de vaporizare în echilibru a unei materii prime cu greutate specifică = 0,946 la presiunea de 1,4 bar manometric abur de dispersie 6% gr. [6].

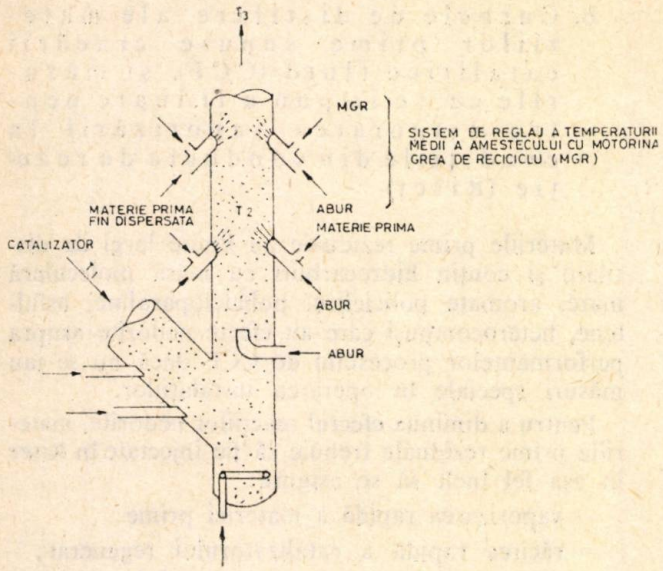



Fig. 4. Modelul unui rieser cu controlul temperaturii medii a amestecului [6].

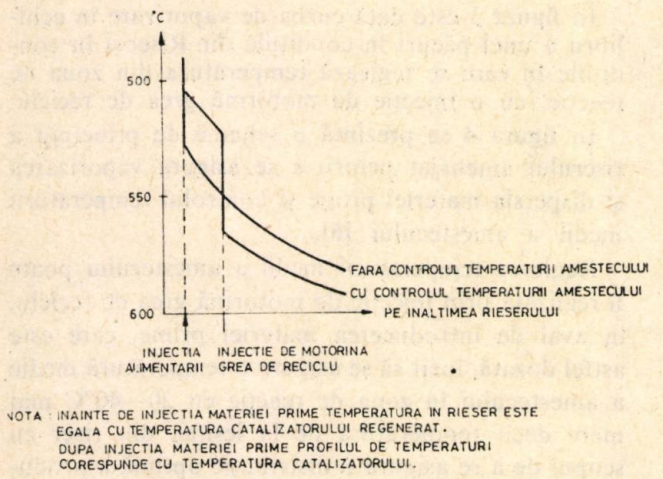



Fig. 5. Profilul temperaturilor din riser [6].

Riserul are două zone distincte din punct de vedere al condiţiilor de operare:

— partea din aval de injecţia de motorină grea de reciclu, caracterizată prin temperaturi ridicate de amestec, un raport mare de catalizator/materie primă şi timp de contact foarte scurt;

— partea din amonte de injecţia de motorină grea de reciclu în care condiţiile de operare sînt identice cu cele din cracările catalitice convenţionale.

Temperatura la ieşirea din riser se reglează cu ajutorul raţiei de catalizator regenerat şi este independentă de temperatura medie de amestec, care se reglează în zona de vaporizare a materiei prime cu injecţia de motorină grea de reciclu.

## C. Condiţii de calitate pentru materiile prime reziduale

Pentru a se asigura condiţii de prelucrare eficientă a materiilor prime reziduale sînt necesare măsuri pentru diminuarea efectelor nedorite ale metalelor, asfalteneler şi a heterocompuşilor.

O desalinare avansată a ţiţeiului în două trepte asigură o reducere a conţinutului de sodiu în păcură pînă la 1 p.p.m. Demetalizarea şi dezasfaltarea reziduurilor duc la îndepărtarea metalelor şi a asfaltenelor din materiile prime.

Licenţiatorii proceselor de cracare catalitică împreună cu producătorii de catalizatori au stabilit condiţii de calitate pentru materiile prime reziduale ce pot fi supuse prelucrării în condiţii de eficienţă economică.

Limitele stabilite de IFP-TOTAL pentru materiile prime care se prelucrează în instalaţiile R-2R fluid [6] sînt următoarele:

| | |
|---|---|
| — Cifra de cocs Conradson, % gr. | $< 10$ |
| — Conţinut de hidrogen | $> 11{,}2$ |
| — Nichel şi vanadiu, p.p.m. | $< 50$ |

### 2. *Catalizatori pentru conversia materiilor prime reziduale*

În cazul prelucrării unor materii prime reziduale, de calitate inferioară, în instalaţiile de cracare catalitică destinate prelucrării distilatelor grele şi folosind catalizatori amorfi sau zeolitici, aceştia se vor dezactiva ca urmare a otrăvirii cu metale şi a formării de cocs pînă la 100% din cocsul rezidual existent în materia primă.

Avînd în vedere rolurile pe care le au catalizatorii pentru cracarea catalitică a produselor petroliere reziduale, pentru a asigura conversii şi selectivităţi ridicate şi pentru a transporta o cantitate cît mai mare de căldură din regenerator în zona de reacţie, fără a suferi degradări structurale, producătorii de catalizatori au realizat noi tipuri de catalizatori ultrastabili, care, la depuneri de 10 000 p.p.m. nichel plus vanadiu, în condiţiile în care au fost regeneraţi la temperaturi sub 730°C, şi-au menţinut activitatea de 65—70 MA [7].

În ultimii ani, au fost realizaţi catalizatori de tipul matrice/zeolit (zeolit cristalin *Y* înconjurat de o matrice amorfă de siliciu-alumină), în care matricea are rolul de a precraca moleculele mari care nu ar putea ajunge la centrii activi ai zeolitului. Tipul de matrice se stabileşte de fabricant în funcţie de calitatea materiei prime şi de distribuţia produselor solicitate în cantităţi maxime, contribuind la îmbunătăţirea conversiei şi a selectivităţii.

Tipurile de zeolit „faujasite" cu raport ridicat de silice/alumină, uşor de schimbat cu pămînturi rare, sînt apreciate pentru rezultatele ce se obţin în cazul cracărilor catalitice ale materiilor prime grele [6]. Reacţiile de cracare au loc în partea superioară a riserului în momentul în care moleculele precracate ajung la zeolit.

Cercetările efectuate de Hayward şi Winkler [8] au pus în evidenţă sinergismul matricei şi zeolitului asupra activităţii catalizatorului. Conversia MAT s-a dovedit experimental a fi cu 50% mai mare pentru catalizatorii zeolitici cristalini *Y* — matrice amorfă, comparativ cu cea calculată din

activitatea catalizatorului zeolitic şi a catalizatorului amorf determinate separat.

Benzinele obţinute din instalaţiile de cracare catalitică, ce folosesc catalizatori matrice/zeolit, au cifre octanice mai ridicate, comparativ cu alţi catalizatori amorfi sau zeolitici.

### 3. *Particularităţile regenerării catalizatorilor de cracare catalitică în care se prelucrează materii prime reziduale*

Funcţionarea în condiţii autoterme a blocului de reacţie-regenerare se realizează în cazurile în care conţinutul de cocs depus pe catalizator este de circa 5% faţă de materia primă.

În instalaţiile în care se prelucrează păcură, conţinutul de cocs depus pe catalizator depăşeşte 5%, ceea ce poate duce la depăşirea temperaturilor admisibile în regeneratoarele proiectate pentru prelucrarea materiilor prime distilate.

Prelucrarea materiilor prime reziduale, care duc la randamente mai mari de 5% cocs, necesită regeneratoare special amenajate, care să fie prevăzute cu schimbătoare de căldură în măsură să preia căldura şi care să fie executate din materiale corespunzătoare temperaturilor maxime de operare.

Pentru prevenirea dezactivării catalizatorilor, regenerarea se realizează în două trepte, în acelaşi regenerator sau, separat, în două regeneratoare aşa cum sînt prezentate în figura 6 [2, 3].

În prima treaptă de regenerare are loc arderea parţială a cocsului (circa 60% din cocsul depus pe catalizator şi integral hidrogenul). În această treaptă de regenerare se formează vapori de apă şi, pentru a nu fi afectată activitatea catalizatorului, temperatura se menţine sub 700°C. În cea de-a doua treaptă de regenerare, temperatura poate atinge 900°C fără a afecta activitatea catalizatorului, mediul de lucru fiind uscat.

În figura 7 sînt prezentate temperaturile de lucru din regenerator şi materialele recomandate pentru diferitele părţi din regenerator.

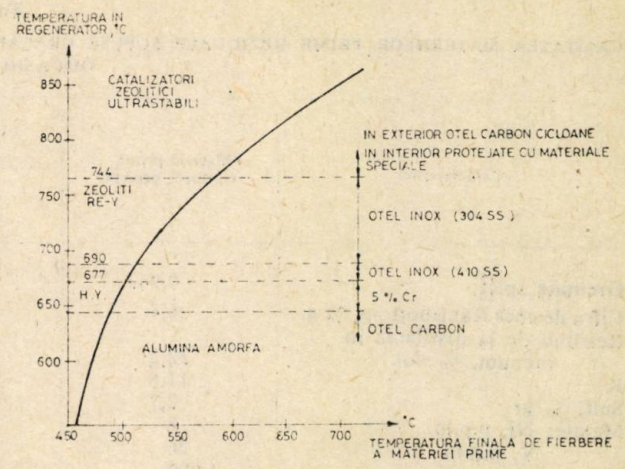



Fig. 7. Modificarea temperaturii la regenerare — tipul catalizatorilor şi metalurgia în funcţie de finalul de fierbere a materiei prime [6].

Pentru creşterea flexibilităţii în operarea instalaţiilor, printr-o regenerare a catalizatorului în condiţii optime, au fost realizaţi promotori de ardere care asigură o regenerare stabilă, reducerea emisiilor de CO, creşterea randamentelor la produsele lichide şi reducerea depunerilor de cocs pe catalizator.

Spre deosebire de condiţiile în care regenerarea se efectuează fără promotori şi în care arderea CO la $CO_2$ în faza densă este redusă (raportul $CO_2/CO$ la ieşirea din faza densă fiind de 0,8—1,0) în prezenţa de promotori, arderea CO la $CO_2$ are loc, în principal, în faza densă, la temperaturi în jur de 700°C, asigurîndu-se o mai bună utilizare a căldurii generate prin arderea cocsului.

În cazul unei promotări corespunzătoare, raportul $CO_2/CO$ este cuprins între 1 şi $\infty$ la ieşirea din faza densă, ceea ce minimalizează post-arderile, reducîndu-se temperaturile în faza diluată [9].

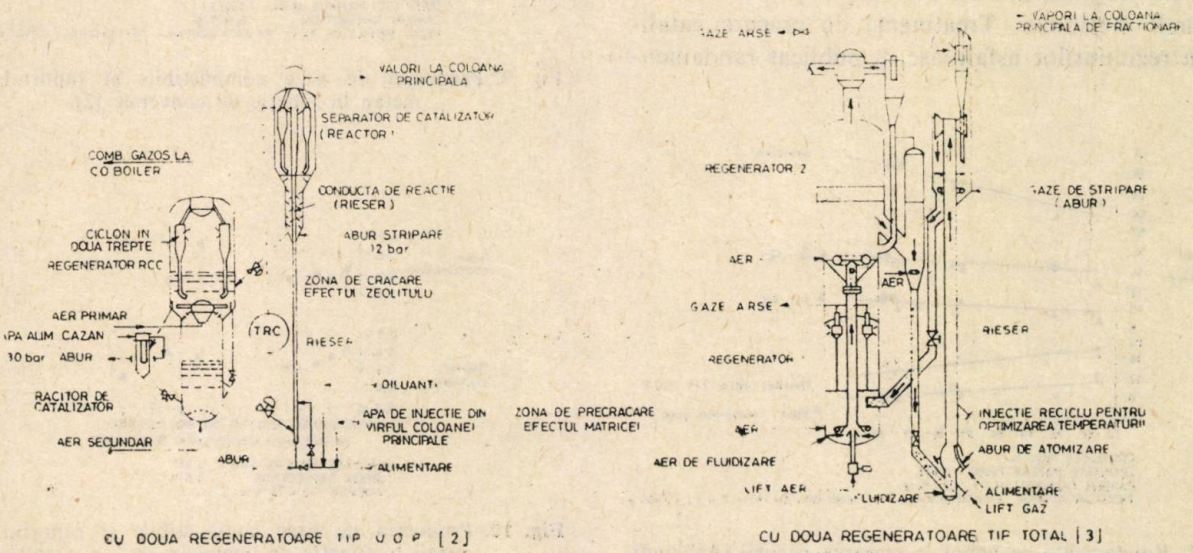



Fig. 6. Schemele de principiu ale blocului reactor — regenerator pentru instalaţiile de cracare catalitică pentru păcură.

**Tabelul 3**

CALITATEA MATERIILOR PRIME REZIDUALE SUPUSE CRACĂRII CATALITICE ŞI RANDAMENTELE OBŢINUTE LA INSTALAŢIA DIN ASHLAND, S.U.A. [2]

| Caracteristici | Materie primă conform proiect | Alimentări tipice cu diferite conţinuturi de carbon şi metale: | | |
|---|---|---|---|---|
| | | carbon scăzut metale scăzute | conţinut intermediar de carbon şi metale | conţinut ridicat de carbon şi metale |
| Greutate sp.$^{15}_{15}$ | 0,942 | 0,917 | 0,926 | 0,943 |
| Cifra de cocs Ramsbottom, % gr. | 6,4 | 3,8 | 5,0 | 7,1 |
| Reziduu de la distilarea în vacuum, % vol. | 32,2 | 19 | 32 | 37 |
| K | 11,8 | 11,7 | 11,7 | 11,8 |
| Sulf, % gr. | 2,7 | 0,9 | 1,1 | 1,2 |
| Metale: Ni, p.p.m. | 8 | 8 | 13 | 17 |
| V, p.p.m. | 26 | 17 | 31 | 52 |
| Azot total, p.p.m. | 1 900 | 1 200 | 1 400 | 1 900 |
| Azot bazic, p.p.m. | 409 | 540 | 575 | 686 |

| | Produse conform proiect | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | % vol. | % gr. | | | |
| Gaze combustibile | | 5,6 | 3,2% gr. | 2,8% gr. | 3,8% gr. |
| $C_3$ | 11,8 | 6,5 | 10,3% vol. | 10,0% vol. | 9,2% vol. |
| $C_4$ | 16,5 | 10,5 | 15,2% vol. | 14,8% vol. | 12,8% vol. |
| $C_5$—219°C | 51 | 41,5 | 59,2% vol. | 57,2% vol. | 54,3% vol. |
| 219—330°C | 11,8 | 12,3 | 14,9% vol. | 14,4% vol. | 15 % vol. |
| 330°C+ | 10,4 | 12,2 | 7,6% vol. | 10,4% vol. | 12,1% vol. |
| Cocs pe catalizator | | 11,5 | 8,5% gr. | 8,7% gr. | 10,8% gr. |
| % faţă de materia primă: | 101,5 | 100 | | | |

### 4. *Performanţe obţinute în instalaţii industriale de cracare catalitică a produselor reziduale*

În instalaţia de cracare catalitică a produselor reziduale au fost prelucrate păcuri şi amestecuri de păcuri cu distilate grele.

În tabelul 3 şi în figurile 8, 9 şi 10 sînt prezentate performanţele realizate în instalaţia de cracare catalitică de la rafinăria Ashland (S.U.A.) [2].

Firma Englehard, care a licenţiat procesul ART (Asphalt Reisduum Treatment) de cracare catalitică a reziduurilor asfaltoase, a publicat randamen-

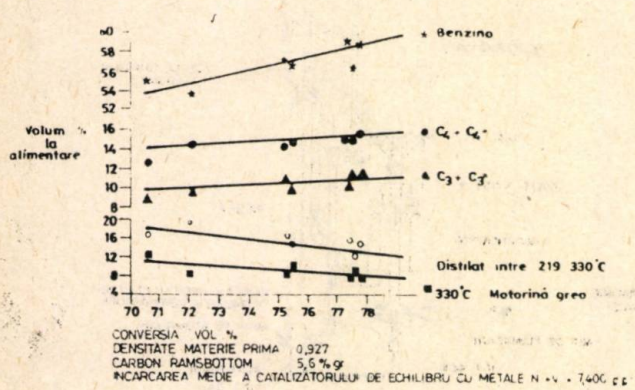



Fig. 8. Randamente de lichid la cracarea păcurii (Ashland) [2].

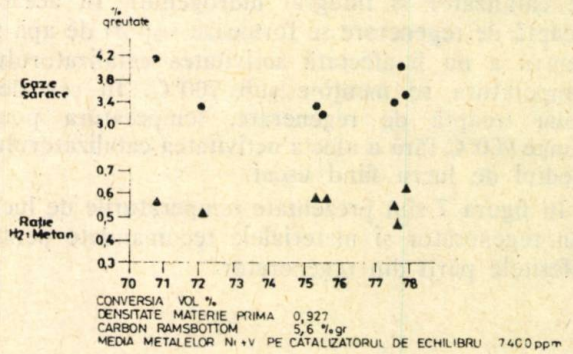



Fig. 9. Producţia de gaze combustibile şi raportul $H_2$: metan în funcţie de conversie [2].

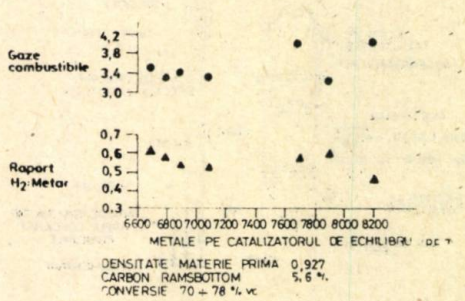



Fig. 10. Producţia de gaze combustibile şi raportul $H_2$: metan în funcţie de metalele de pe catalizatorul de echilibru [2].

**Tabelul 4**

RANDAMENTE CE SE OBȚIN PRIN CRACAREA CATALITICĂ A R T A MATERIILOR PRIME GRELE [10]

| Materii prime: | Reziduu de vacuum (North Slope) | Țiței de Maya | Bitumuri naturale (P.R. Springs bitumen) |
|---|---|---|---|
| Greutate specifică | 0,9951 | 0,9129 | 1,0591 |
| Sulf, % gr. | 2,0 | 3,0 | 1,0 |
| Azot, % gr. | 0,48 | 0,3 | 0,76 |
| Cifra de cocs Conradson, % gr. | 11,8 | 11,2 | 18 |
| Ni + V, p.p.m. | 73 | 264 | 89 |
| *Randamente* | | | |
| $H_2S$, % gr. | 0,3 | 0,3 | 0,8 |
| Mai ușoare de $C_4$, % gr. | 5,1 | 2,9 | 1,6 |
| GPL, % vol. | 7,8 | 4,2 | 3,0 |
| Nafta, % vol. | 18,7 | 26,5 | 14,0 |
| Motorină ușoară, % vol. | 13,7 | 29,1 | 17,9 |
| Motorină grea, % vol. | 54,3 | 34,9 | 55,4 |
| Cocs pe catalizator, % gr. | 9,5 | 8,7 | 17,1 |
| *Proprietățile motorinei grele* | | | |
| Greutate specifică | 0,9895 | 0,9528 | 0,9665 |
| Sulf, % gr. | 2,2 | 3,1 | 0,5 |
| Azot, % gr. | 0,44 | 0,22 | 0,48 |
| Ni + V, p.p.m. | 3,0 | 20,7 | 12 |
| Viscozitate, cSt la 90°C | 18 | 12 | |

tele tipice ce se pot obține, care sînt prezentate în tabelul 4 [10].

## II. Procese de prelucrare catalitică a produselor reziduale cu adiție de hidrogen

Înnobilarea produselor petroliere reziduale și conversia acestora în produse petroliere mai valoroase, prin procese catalitice de hidrogenare, se înscrie ca una din cele mai atractive căi de valorificare a produselor reziduale.

Procesele de hidrogenare catalitică a produselor reziduale se folosesc atît pentru înnobilarea produselor prin desulfurare, denitrificare, demetalizare, cît și pentru conversia acestora în hidrocarburi ușoare și distilate de calitate.

Procesele de hidrodesulfurare a păcurii sînt folosite pentru producere de combustibili de focare cu conținut redus de sulf și pentru pregătirea materiilor prime destinate proceselor de conversie catalitică.

Procesele de hidrocracare sînt de diferite severități în funcție de calitatea materiei prime, a produselor ce se doresc a fi obținute, a catalizatorilor utilizați și a parametrilor de lucru.

### 1. *Alegerea catalizatorilor*

În funcție de calitatea materiilor prime și de nivelul de hidrogenare ce se dorește a fi realizat, se aleg catalizatorii și condițiile de operare.

Pentru materiile prime reziduale, structura și dimensiunile porilor se stabilesc de producătorii de catalizatori astfel încît să se asigure pătrunderea moleculelor în adîncimea porilor (care depinde de viteza de difuzie a moleculelor de asfaltene în pori) și care să aibe activități și selectivități corespunzătoare pentru realizarea conversiilor dorite (suprafețe specifice mari și funcțiile catalitice) pentru procesul tehnologic dorit.

În tabelul 5 sînt date principalele proprietăți ale unor catalizatori industriali pentru hidrodesulfurarea reziduurilor [11].

#### A. Catalizatori de Hidrodemetalizare

În condițiile tipice de hidrogenare catalitică a materiilor prime reziduale, metalele sînt îndepărtate din materia primă ca urmare a reținerii acestora în porii catalizatorilor sub formă de sulfuri amorfe ($V_2S_3$; $Ni_3S_2$ etc.) [12].

Demetalizarea păcurilor se efectuează de obicei pentru a proteja catalizatorii de cracare catalitică și de hidrocracare. Nivelul de demetalizare ce trebuie atins este stabilit de condițiile ce sînt impuse în procesele în care urmează a fi prelucrate păcurile după demetalizare (de regulă nivelurile admisibile pentru Ni și V sînt cuprinse între 10—50 p.p.m.).

Activitatea catalizatorilor pentru demetalizare depinde de viteza reacțiilor de hidrodemetalizare și de viteza de difuzie a asfaltenelor în pori.

**Tabelul 5**

PROPRIETĂȚI ALE UNOR CATALIZATORI INDUSTRIALI PENTRU HIDRODESULFURAREA REZIDUURILOR [13]

| Metale | $SiO_2$ în silico-alumină | Densitate, m³/kg | Volum mediu pori, $10^3$ m³/kg | Diametru mediu pori, nm | Suprafață specifică, m²/kg | Firmă producătoare |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ni+Mo sau Co+Mo | 1—6 | < 700 | > 0,25 | 3—7 | > 150 | ESSO |
| Ni+Mo | 10—25 | 625—875 | 0,3—0,5 | 6—10 | 150—250 | U.O.P. |
| Mo+Co+Ni | 0 | — | 0,46 | 14—18 | 160—220 | Gulf |
| Ni sau Co—Mo sau Ni—W | 2—30 | 500—700 | 0,6—0,8 | — | 300—800 | Texaco |
| Ni/Co; W/Mo | 70—90 | 710 | — | 90 | 290 | Shell |
| Co/Mo sau Ni/W | 0 | — | 0,3 din pori > 7,5 mm | Numeroși pori 100—5000 | 260—360 | Nippon Oil Co. |
| Co/Mo (+Ni) | 0—100 | — | 0,45—0,50 | — | 260—360 | HRI |

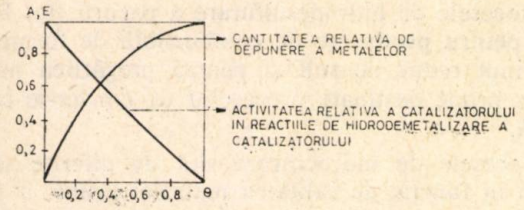



Fig. 11. Relația dintre indicatorul de activitate a catalizatorului în reacția de hidrodemetalizare a metalelor ($A$) și capacitatea de adsorbție a metalelor ($E$) în funcție de ciclul relativ de funcționare a catalizatorului $\theta$ ($A = 1-0$); $E = 2\theta - \theta^2$ [12].

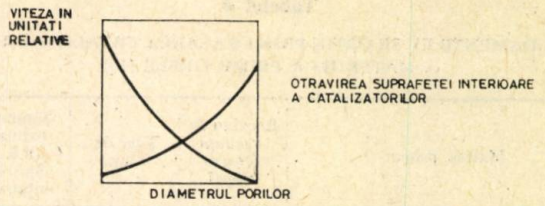



Fig. 12. Diametrul mediu al porilor catalizatorilor și mecanismul otrăvirii acestora [12].

În cazurile în care raportul dintre activitatea catalizatorului și viteza de difuzie a asfaltenelor în pori este prea mare, se produce depunerea metalelor la intrarea în pori, ceea ce provoacă astuparea intrărilor în pori, dezactivînd prematur catalizatorul. Pentru a se obține catalizatori eficienți de demetalizare, au fost puse la punct tehnologii care permit fabricarea unor catalizatori la care raportul dintre suprafață și volum este mare, iar particulele sînt mai mari de 0,8 mm.

Acești catalizatori permit o ușoară difuziune în pori, ceea ce duce la folosirea a 75% din capacitatea de adsorbție a catalizatorilor pentru depunerea metalelor, fără a fi afectată viața lor.

Pentru hidrodemetalizarea produselor reziduale, au fost realizați catalizatori pe bază de:

— oxizi de siliciu cu structură uniformă și, respectiv, cu repartizare bimodală în care sînt prezenți macropori (diametre mai mari de 100 mm);

— oxizi de aluminiu cu repartizare bimodală a porilor cu volum mare al porilor.

În procesele de hidrodemetalizare au loc și reacții de hidrodesulfurare și hidrocracare (în special a asfaltenelor).

### B. Catalizatori de hidrocracare

Catalizatorii de hidrocracare sînt catalizatori bifuncționali.

Funcția hidrogenată este conferită acestor catalizatori de oxizii sau sulfurile metalelor Co, Mo, Ni, W.

Funcția acidă, care catalizează reacțiile de cracare, este asigurată de suporții de oxizi alumo-silice ($SiO_2$—$Al_2O_3$) [13].

Catalizatorii de hidrocracare au suprafețe mari și pori cu diametre mici.

În cazurile în care materiile prime ce se prelucrează conțin metale, sulf și azot, care pot scurta viața catalizatorului de hidrocracare, se prevăd într-un reactor în amonte catalizatori care să asigure demetalizarea, hidrodesulfurarea și hidrodenitrificarea pînă la nivelurile prescrise pentru catalizatorul de hidrocracare.

În tabelul 6 se prezintă parametrii de operare pentru procese tipice de hidrogenare catalitică a produselor petroliere reziduale.

**Tabelul 6**

PARAMETRII DE OPERARE PENTRU PROCESELE CONVENȚIONALE DE HIDROGENARE A PRODUSELOR PETROLIERE REZIDUALE

| Nr. crt. | Parametri de operare | Procese de hidroînnobilare (desulfurare, denitrificare, demetalizare) | Procese de hidrocracare |
|---|---|---|---|
| 1 | Temperaturi, °C | | |
| | — intrare în reactor | 350—360 | 400—450 |
| | — ieșire din reactor | 360—370 | 450—475 |
| 2 | Presiune, bar | 45—140 | 140—210 |
| 3 | Viteză volumară, $h^{-1}$ | 0,5—2 | 0,15—1 |
| 4 | Consum de hidrogen | | |
| | — % gr. față de materia primă | 1—1,2 | 2—4 |
| | — $Nm^3/m^3$ materie primă | 50—150 | 170—700 |
| 5 | Rații de recirculare hidrogen, $Nm^3/m^3$ materie primă | 180—1 500 | 800—3 000 |

### 2. *Principalele procese de hidrogenare catalitică pentru produsele petroliere reziduale*

Pentru hidrogenarea catalitică a produselor reziduale, procesele pot fi clasificate după modul în care sînt realizate reactoarele și după starea catalizatorilor, în:

— procese cu catalizator în strat fix (într-o singură treaptă, cu două reactoare în serie și în două trepte de reacție);

— procese cu strat mișcător de catalizator (în suspensie lichidă sau în strat pseudofluidizat)

— procese cu introducerea catalizatorului în materia primă în flux continuu.

Principalele procese de hidrocracare a produselor petroliere reziduale, care au fost industrializate, sînt:

— UNIBON U.O.P. cu reactoare cu strat fix de catalizator cu două trepte de reacție a cărui schemă de principiu este prezentată în figura 13 [14];

— H-OIL cu pat fierbător de catalizator de tip Ni—Mo extrudat (diametrul particulelor de catalizator este de 0,8 mm).

În figura 14 se prezintă schema de principiu, iar în figura 15, reactorul care constituie baza acestui proces [15];

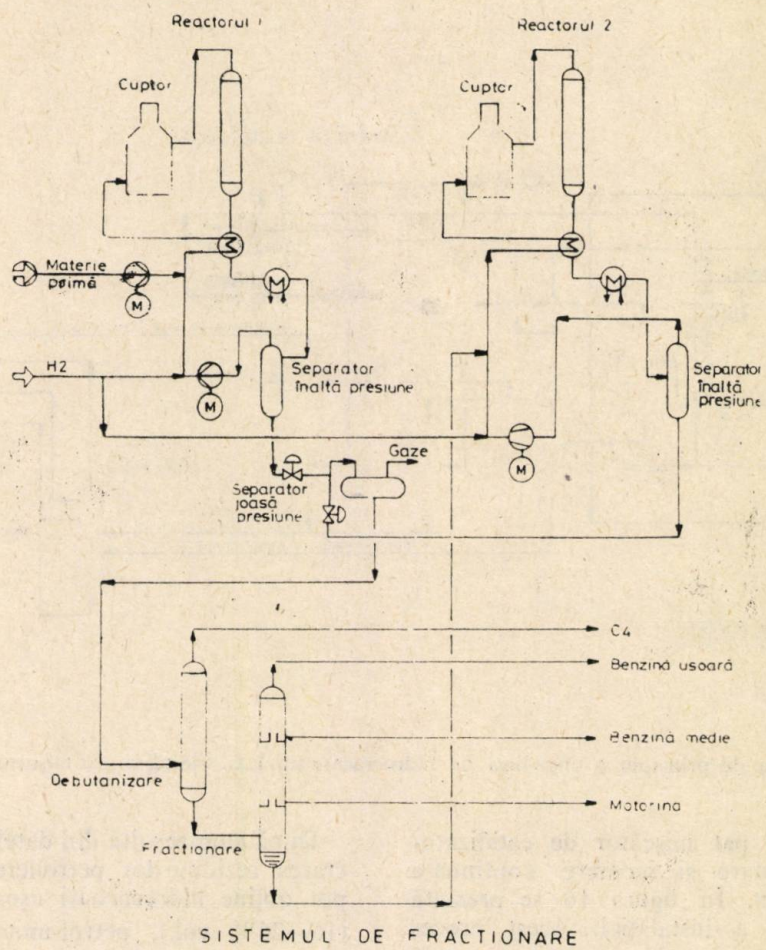



Fig. 13. Schema de principiu a unei instalații de hidrocracare în două trepte de reacție.

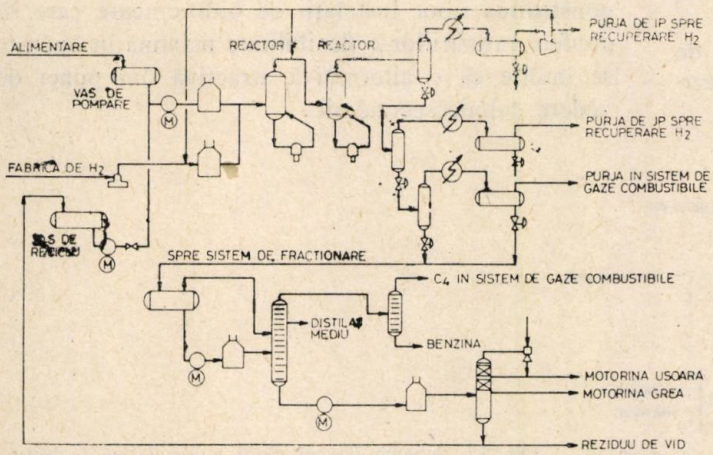



Fig. 14. Schema de principiu a instalației de hidrocracare H—OIL [15].

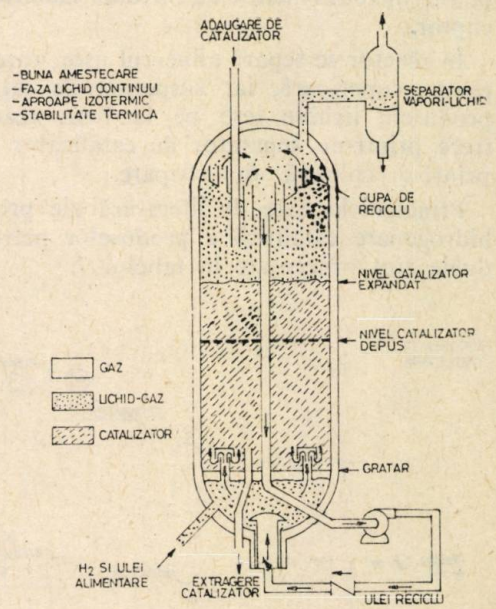



Fig. 15. Sistemul pat fierbător [15].

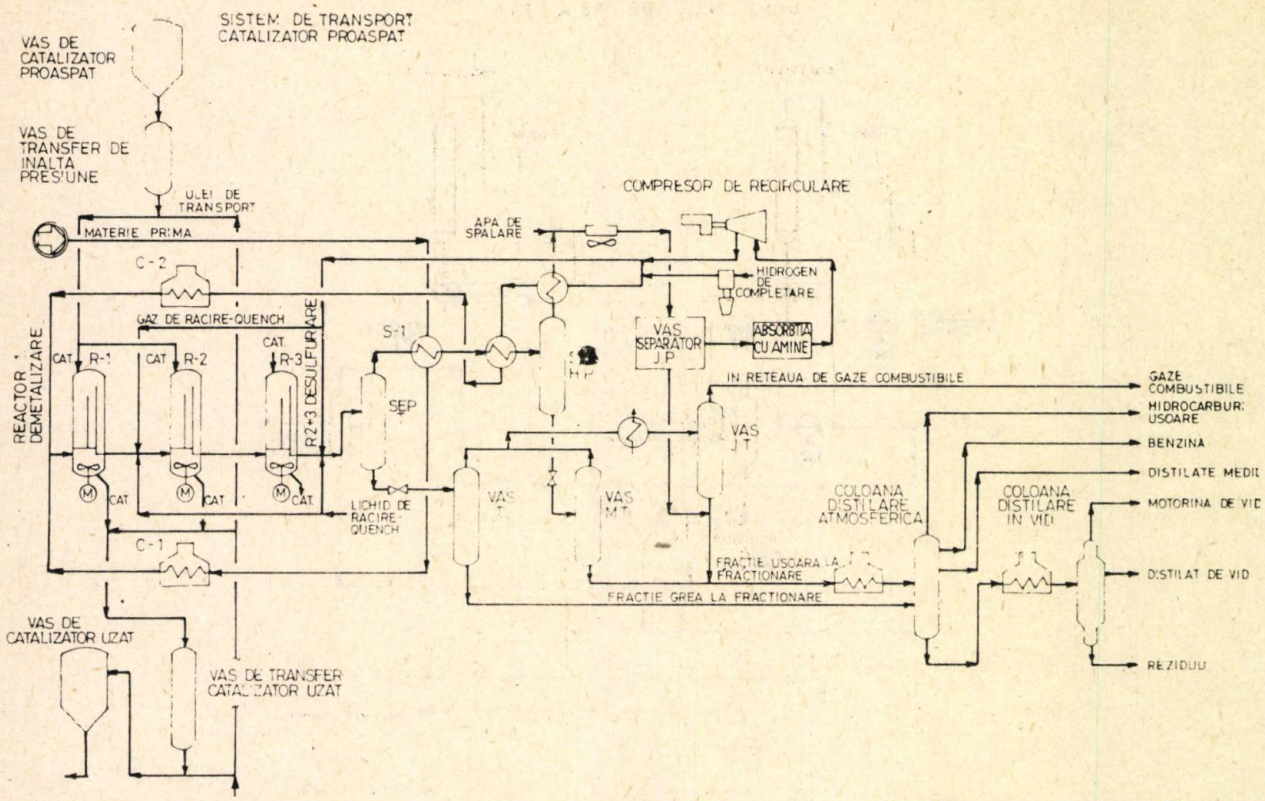



Fig. 16. Schema de principiu a unei linii de hidrocracare tip L.C. Fining cu pat mişcător de catalizator.

— L.C.FINING cu pat mişcător de catalizator cu sistem de alimentare şi scoatere continuă a catalizatorului în flux. În figura 16 se prezintă schema de principiu a instalaţiei. Acest proces este realizat în două variante de conversie, normală şi ridicată [16, 17];

— CANMET cu mai multe tipuri de catalizatori, în funcţie de contaminanţii existenţi în materia primă. În figura 17 se prezintă schema de principiu a acestei instalaţii [18].

— KELLOG—KOSAN Co. cu catalizator în suspensie, introdus înainte de intrarea materiei prime în cuptor.

În reactor se separă efluentul uşor, care iese pe la partea superioară, iar suspensia de catalizator în produsele lichide iese pe la baza reactorului şi trece printr-un separator de catalizator şi, ulterior, printr-o coloană de stripare.

Principalele date de literatură ale proceselor de hidrogenare catalitică a produselor petroliere reziduale sînt prezentate în tabelul 7.

După cum rezultă din datele din tabel, prin prelucrarea reziduurilor petroliere prin hidrocracare se pot obţine hidrocarburi uşoare (3—5% gr.), nafta (16—26% vol.), petrol-motorină (20—35% vol.), distilat de vacuum (30—64% vol.). Aceste produse au valori sensibil mai mari decît a materiilor prime reziduale supuse prelucrării.

Cu toate acestea, datorită condiţiilor severe de lucru, a consumurilor mari de hidrogen, a valorilor mari de investiţii şi a cheltuielilor mari cu întreţinerea, numărul instalaţiilor ce se construiesc este limitat.

În perspectiva reducerii disponibilului de ţiţeiuri de calitate, a creşterii diferenţei preţurilor dintre produsele distilate şi cele ale produselor reziduale, construirea unor instalaţii de hidrocracare care să confere rafinăriilor o flexibilitate maximă în operare se înscrie ca o alternativă atractivă din punct de vedere tehnico-economic.

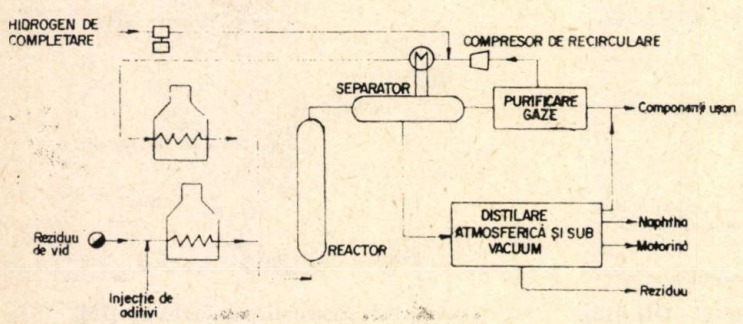



Fig. 17. Schema de principiu a instalaţiei de hidrocracare Canmet [17].

Tabelul 7

DATE COMPARATIVE DE LITERATURĂ ÎNTRE PROCESELE DE HIDROCRACARE A PRODUSELOR PETROLIERE REZIDUALE

| Caracteristici şi randamente | Procesul H—OIL | Procesul H—OIL | L.C. Fining (Conversie 65%) | CANMENT (Conversie 89%) | VEBA — Combi |
|---|---|---|---|---|---|
| *Materie primă* | | | | | |
| | păcură din ţiţei de Kuwait (80% desulfurată) | reziduu de vacuum (din ţiţei de California) | reziduu de vacuum 525°C+ ţiţei Venezuela | gudron de Laguna 454°C+ | reziduu de vacuum din ţiţei arabian uşor |
| Greutate specifică | 0,982 | 1,008 | 0,964—1,008 | 1,09 | 1,0143 |
| Sulf, % gr. | 4,4 | 2,01 | 1,9—4 | — | 4,5 |
| Cifra de cocs Conradson, % gr. | 10 | 19 | 10 | 22,5 | 15 |
| Distilă la 523°C, % | 50 | 28,3 | — | — | 80% (la 500°C) |
| Ni+V, p.p.m. | 66 | 130 | 505 | 800 | 220 |
| *Randamente* | | | | | |
| $H_2S$, $NH_3$ % gr. | 3,9 | 1,5 | 3,82 | — | — |
| $C_1—C_3$ % gr. | 3,6 | 0,8 | 2,87 | — | — |
| $C_4$, % vol. | 0,5 | }33 | 2,02 | — | (102,4% vol. |
| $C_5$—202,5°C, % vol. | 8 | | 14,13 | 30,7 | ($C_5$—500°C) |
| 202,5—257,4°C, % vol. | 11 | 17 | }19,67 | }36,8 | — |
| 257,4—340°C, % vol. | 9 | 23 | | | — |
| 340—384°C, % vol. | 33 | | 46,15 | 29,6 | |
| 384—538°C, % vol. | 36,8 | | }(343°C—525°C) | (343°C—524°C) | |
| 538°C+, % vol. | 7 | }35 | (525°C+)23,72 | (524°C+)7 | |
| *Calitate produse* | | | | | |
| Benzină: greutate specifică | 0,751 | 0,762 | grad de desulfurare 60—90% | grad de desulfurare 60% | |
| sulf, % gr. | 0,1 | 0,1 | | | |
| Petrol: greutate specifică | 0,766 | 0,844 | grad de demetalizare 50—98% | conversia asfaltenelor 84% | |
| sulf, % gr. | 0,1 | 0,2 | — | — | |
| Motorină: greutate specifică | 0,845 | 0,887 | — | — | |
| sulf | 0,3 | 0,5 | | | |
| *Catalizator* | | | | | |
| Consum, kg/t materie primă | 0,35—0,45 | 0,35—0,45 | — | — | |
| Cost, dolari/t | — | — | 6,2 | — | |
| *Consum de hidrogen* | | | | | |
| $Nm^3/m^3$ | — | — | 204 | 246 | 346 |
| % gr. | 0,45 | 2,07 | — | — | — |

## III. Concluzii

Scăderea cererilor de combustibili reziduali pe piaţa mondială a stimulat interesul pentru conversia catalitică a produselor petroliere reziduale în produse distilate şi gaze pentru chimizare.

Deşi cererile de combustibili lichizi pentru focare sînt mari în ţara noastră şi nu pot fi satisfăcute integral, introducerea proceselor de conversie catalitică a produselor petroliere reziduale prezintă interes deosebit pentru valorificarea superioară a ţiţeiurilor în perspectiva pieţei libere, cînd prelucrarea ţiţeiului trebuie să fie competitivă din punct de vedere tehnico-economic.

Cracarea catalitică a păcurilor selecţionate, cu conţinuturi scăzute de metale, în amestec cu distilate de vacuum prin amenajarea instalaţiilor de cracare catalitică existente, reprezintă una din căile cele mai atractive de valorificare superioară a reziduurilor petroliere în ţara noastră.

Realizarea unor noi progrese în tehnologii şi în sinteza de noi tipuri de catalizatori capabili să asigure conversia produselor reziduale în produse albe, cu eforturi mai mici de investiţii, poate accelera realizarea obiectivelor ce stau în faţa rafinorilor de a produce în cantităţi mai mari produse petroliere de calitate superioară în detrimentul produselor reziduale şi de a asigura, în acest fel, creşterea eficienţei prelucrării ţiţeiului.

(*Bibliografia* continuare la p. 790)

POMPILIA GHEORGHE
SMARANDA MANGU
ANGELA SĂVULESCU
LEONARD ŞTEFAN
MARIA MARCELA SAVU

# Solcorom — o clasă nouă de coloranţi metal-complecşi 1:2 solubili în solvenţi organici pentru finisarea pieilor

C.Z.: 667.622.1:66.062

*Coloranţii Solcorom sînt coloranţi complecşi de Cr şi Co 1:2 ai unor coloranţi monoazoici provenind din diazotarea unor amine ca 4 şi 5-nitro-2-amino-fenol, 4-clor-2-amino-fenol, acid antranilic, 2-amino-fenol-4-sulfonamidă, acid 6-nitro-1-diazo-2-naftol-4-sulfonic şi cuplarea cu 2-naftol, 3-metil-1-fenil-5-pirazolonă, acetoacetanilidă sau a unor coloranţi azometinici derivaţi de 2-oxi-naftaldehidă condensată cu acid antranilic, 2-amino-1-fenol-4-sulfonamidă, 5-nitro-2-amino-fenol. Coloranţii sintetizaţi au o bună solubilitate în solvenţi organici de tipul glicolilor şi derivaţilor lui fiind utilizaţi în sectorul de pielărie.*

*The Solcorom dyes are complex 1:2 Cr and Co dyes of monoazo dyestuffs obtained by the dinitration of amines as for instance 4-and 5-nitro 2-amine-phenol, 4-chlorine-2 amine-phenol-, anthranilic acid, 2-amine-phenol-4 sulphone-amine, 6-nitro-1-diazo-2-naphthol-4-sulphonic acid and by their coupling with 2-naphthol, 3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone, acetaldehyde or by the dinitration of some azomethinic dyes derived from 2-oxy-naphthaldehyde condensed with anthranilic acid, 2-amine-1-phenol-4-sulphonamide, 5-nitro-2-amine-phenol. The synthesized dyes have a good solubility in organic solvents of the glycole type and its derivatives are used in the leather finishing.*

*Красители Солкором являются комплексами Cr и Co 1:2 некоторых моноазокрасителей, получаемых диазотированием некоторых аминов, как например 4- и 5-нитро-2-аминофенол, 4-хлор-2-аминофенол, антраниловая кислота, 2-аминофенол-4-сульфонамид, 6-нитро-1-диазо-2-нафтол-4-сульфокислота и сочетанием с 2-нафтолом, 3-метил-1-фенил-5-пиразолоном, ацетоцетанилидом или получаемых из некоторых азометиновых красителей, производных 2-оксинафтальдегида конденсированного с антраниловой кислотой, 2-амино-1-фенол-4-сульфонамидом, 5-нитро-2-аминофенолом. Синтезированные красители обладают хорошей растворимостью в органических растворителях типа гликолей и их производных и используются в кожевенной промышленности.*

Pe plan mondial, industria producătoare de piei naturale vopsite a cunoscut o dezvoltare deosebită, fiind în continuă competiţie cu cea de înlocuitori de piele din PVC şi poliuretani.

Realizarea sortimentelor de piele naturală la un nivel calitativ superior şi cu păstrarea în cît mai mare măsură a desenului natural al pielii a fost posibilă prin utilizarea în procesul de fabricaţie a unor produse chimice noi, printre care se numără şi coloranţii metal-complecşi pentru finisarea pieilor.

Pentru a răspunde necesităţilor industriei de pielărie româneşti, în urmă cu 5 ani au început preocupările în vederea obţinerii unei clase de coloranţi metal-complecşi solubili în solvenţi organici utilizaţi la finisarea pieilor.

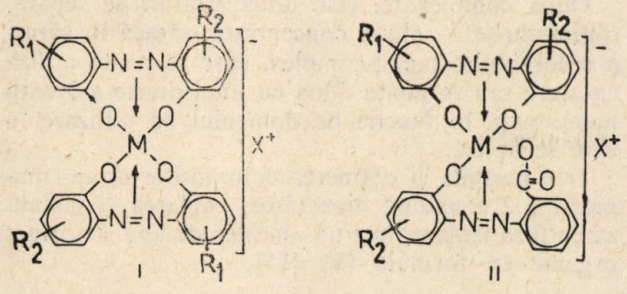
Ing. POMPILIA GHEORGHE, ing. SMARANDA MANGU, ing. ANGELA SĂVULESCU şi ing. LEONARD, ŞTEFAN ICECHIM — Bucureşti. Centrul de Cercetări pentru Coloranţi.
Ing. MARIA MARCELA SAVU, Institutul de Cercetări Pielărie şi Încălţăminte — Bucureşti.

O serie de coloranţi, îndeosebi azoici şi azometinici, avînd grupe funcţionale caracteristice (OH $NH_2$, COOH etc.) în moleculă pot forma cu metalele tranziţionale ($Cr^{3+}$ şi $Co^{2+}$) combinaţii complexe stabile, dintre care s-a stabilit că o mare parte reprezintă produse valoroase din punct de vedere aplicativ, proprietăţile tinctoriale ale acestora fiind deosebit de bune. [1]

Coloranţii metal-complecşi cei mai uzuali sînt complecşi de crom şi cobalt ai unor coloranţi azoici în care la un ion de metal sînt legate două molecule de colorant *o,o'*-dihidroxiazoic, *o*-hidroxi-*o*-aminoazoic, *o*-hidroxi-*o*-carboxiazoic, *o*-amino- sau *o,o'*-diaminazoic; compuşii respectivi pot fi simetrici (cu aceleaşi molecule de colorant) sau asimetrici (cu molecule diferite de colorant).

Cei mai mulţi dintre coloranţii utilizaţi pentru obţinerea de complecşi 1:2 nu conţin grupe sulfo-

nice în moleculă, complecşii respectivi datorîndu-şi caracterul anionic sarcinii negative a complexului, de exemplu:



în care:

$x$ = $H^+$, $Na^+$, $NH_4^+$, alchilamoniu, monodi-, trietanolamoniu

$R_1$, $R_2$ = H, $NO_2$, Cl, $SO_2NH_2$ etc.

Solubilitatea mai bună în apă au complecşii 1:2, care conţin în moleculă grupe polare hidrofile, sulfonamidice, carbonamidice etc.

În lipsa unei grupe solubilizante în moleculă, complecşii 1:2 au solubilitate redusă în apă, însă o mai bună solubilitate în anumiţi solvenţi organici polari, ca, de exemplu: formamida, N,N-dimetilformamida, N-metilpirolidona, eterii şi esterii glicolilor, acetona etc.

Obţinerea azocomplecşilor metalici 1:2 din azocompuşi se poate realiza fie într-o singură etapă, direct de la azocompus la azocomplex metalic 1:2 în mediu neutru sau slab alcalin, fie în două etape, prima etapă de la azocompus la azocomplex metalic 1:1, în mediu acid, iar cea de-a doua etapă de combinare în mediu alcalin a azocomplexului metalic 1:1 cu acelaşi azocompus sau cu un alt azocompus pentru a se ajunge la azocomplexul metalic 1:2 corespunzător (simetric sau asimetric) [2—5]

În procedeele anhidre coloranţii monoazoici uscaţi se complexează cu săruri de Cr şi Co într-un solvent organic, ca: etilenglicolul, alchilcelosolv, dimetilformamida, acetatul de etilglicol, alcooli sau cetone sau, eventual, uree în stare topită [6—9].

Utilizarea ca mediu de complexare a solvenţilor organici prezintă o serie de avantaje faţă de metalizarea în mediu apos, ca:

— mărirea vitezei de reacţie;

— creşterea concentraţiei coloranţilor metalizaţi;

— creşterea productivităţii procesului.

Pentru efectuarea metalizării se pot utiliza diferite săruri de cobalt sau crom, ca, de exemplu: cloruri, sulfaţi, acetaţi, cromat sau bicromat, în prezenţa unei substanţe reducătoare, ca: glucoza, eventual săruri complexe de crom etc.

Alegerea agentului de metalizare şi a solventului influenţează de multe ori obţinerea complexului 1:1 sau 1:2; astfel, sărurile de crom ale acizilor tari, ca sulfat sau clorură, se folosesc pentru prepararea complecşilor 1:1, acetatul de crom exercită un efect de tamponare şi favorizează formarea complecşilor 1:2.

Coloranţii complecşi de crom care conţin pentru două molecule de colorant aproximativ 1 atom de crom, complecşii 1:2, se pot obţine în două moduri:

— Se poate, pe de o parte, efectua metalizarea în condiţii care favorizează formarea directă a complecşilor 1:2. În general, se aplică acest procedeu în mediu alcalin. Dacă se utilizează acest procedeu cu amestecurile coloranţilor metalizabili de exemplu colorant „E" şi „F" (E şi F posedînd constituenţi diferiţi), nu se obţin compuşi complecşi de crom bine definiţi, ci amestecuri de coloranţi, care conţin cele trei tipuri de complecşi: $(E—Cr—E)^-$ $(F—Cr—F)^-$ şi $(E—Cr—F)^-$.

În acest mod nu se pot obţine în stare pură complecşi micşti omogeni $(E—Cr—F)^-$, care sînt deosebit de interesanţi.

— În cel de-al 2-lea procedeu de sinteză a compuşilor complecşi de crom 1:2, se procedează succesiv, preparînd mai întîi complexul 1:1 al unui colorant (de exemplu al lui E), care apoi reacţionează cu cel de al 2-lea colorant F, formînd (E—Cr—F). Este posibil să se obţină astfel complexul mixt $(E—Cr—F)^-$ în stare pură.

Coloranţii metal-complecşi se pot izola din mediul de reacţie sub formă de acizi liberi sau sub formă de săruri, în special săruri alcaline de sodiu, săruri de amoniu, săruri de amine organice etc.

Pentru complexarea cu săruri de $Cr^{3+}$, într-o singură etapă, în mediu alcalin, se recurge la metode de lucru în care ionul $Cr^{3+}$ este legat temporar sub formă de complecşi labili cu diverşi compuşi; astfel de complecşi sînt solubili în medii alcaline, iar la tratarea cu azocompuşi tridentaţi cedează acestora ionul $Cr^{3+}$, pentru a-i complexa.

Aceasta se poate realiza prin:

— încălzirea la fierbere a azocompusului tridentat cu soluţii apoase ale unor combinaţii complexe (de exemplu: cromotartratul sau cromosalicilat de Na etc.). Cu acelaşi complex de crom, ca agent de cromare, se poate lucra şi în alţi solvenţi (celosolv, butanol, eventual în amestec cu apă etc.), pentru a ridica temperatura peste 100°C şi a solubiliza mai bine azocompusul supus cromării;

— încălzirea la 120—135°C a unui azocompus tridentat cu acetat de crom într-un solvent organic, eventual cu adaos de mici cantităţi de hidroxid de sodiu.

Pentru obţinerea complecşilor de cobalt trivalent se utilizează săruri de cobalt bivalent (acetat, sulfat, clorură) [10] cu sau fără adaos de agenţi complexanţi [11], în prezenţă de agenţi oxidanţi, de exemplu: $H_2O_2$, metanitrobenzensulfonat de sodiu, peroxizi, aer [12]. Operaţiile decurg în mediu apos sau organic, la temperaturi cuprinse între 80 şi 100°C.

Pentru obţinerea complecşilor micşti se recomandă efectuarea complexării în două etape:

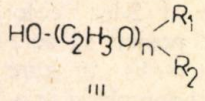
În cazul în care azocompusul supus complexării 1:1 în prima etapă are o solubilitate suficient de bună în apă (de exemplu: grupe sulfonice în moleculă), operaţia se realizează prin încălzirea acestuia cu o sare de Cr (sulfat, cloruri, formiat), la 100°C. Complexul 1:1 după izolare se încălzeşte la fierbere cu un alt azocompus în mediu alcalin.

Dacă cei doi azocompuşi (diferiţi) sînt foarte greu solubili în apă, dar solubili în solvenţi organici polari nebazici, complexarea 1:1 se poate efectua prin tratarea unuia dintre azocompuşi cu o sare de Cr, în mediu acid, la 110—135°C, urmată de complexarea 1:2 cu un alt azocompus, în mediu alcalin şi în aceleaşi regim termic.

După metode mai noi, obţinerea unor soluţii concentrate de coloranţi metal-complecşi 1:2 a unor *o-o'*-dihidroxi- sau *o-o'*-dihidroxicarboxiazocoloranţi liberi de grupe sulfonice se face în următoarele condiţii [13]:

— folosirea ca agent de cromare a unei sări de $Cr^{3+}$, obţinut din $Cr(OH)_3$ cu un acid organic (acid acetic, acid formic sau propionic) astfel ca *p*H-ul să se situeze în domeniul slab acid:

— utilizarea ca mediu de reacţie a unor solvenţi organici cu formula generală:



III

în care:

$R_1$ = H, alchil $C_1-C_4$

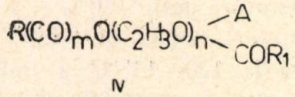
$R_2$ = H, $CH_3$

$n$ = 3

Exemple: etilenglicol — mono — $C_1$ — $C_4$ eter, dietilenglicol — $C_1$ — $C_4$ — eter;

— adăugarea, după complexare, de acizi carboxilici (acid oxalic, malonic, tartric) sau amide ale acizilor carboxilici (dimetilformamidă).

După un alt procedeu [14], metalizarea decurge într-un amestec de apă şi solvent organic cu formula generală:



IV

în care:

$A$ = H sau $CH_3$

$m$ = 0—1

$n$ = 0—3

R, $R_1$ = H, alchil $C_1-C_4$

Printre solvenţii utilizaţi frecvent se numără: glicolii, monoeterii glicolilor şi amidele acizilor carboxilici.

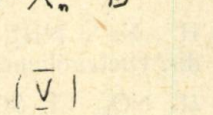
Metoda prezintă avantajul scurtării numărului de faze prin efectuarea diazotării aminei, cuplării şi metalizării în aceeaşi masă de reacţie, fără izolare.

Efectuarea diazotării, cuplării şi complexării în solvent, la concentraţii de lucru mai mari decît în mediul apos, duce la creşterea productivităţii şi a randamentelor.

Utilizarea unui solvent cu formula (III) sau (IV) în prezenţă de apă duce în final la separarea a două faze: una apoasă, conţinînd sărurile minerale, şi una organică, conţinînd colorantul metal-complex.

După complexare, cele două straturi se separă, obţinîndu-se o soluţie concentrată, săracă în săruri a colorantului metal-complex, care se poate utiliza ca atare sau se poate dilua cu unul dintre solvenţii menţionaţi, în funcţie de domeniul de utilizare în care se aplică.

Este posibilă şi obţinerea coloranţilor crom-complecşi 1:2 efectuînd diazotarea, cuplarea şi metalizarea fără izolare, într-un amestec de apă şi solvent organic cu formula (V) [15]:



V

în care:

$X$ = un rest de tipul $-C_2H_4O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$,

$n$ = 1, 2, 3

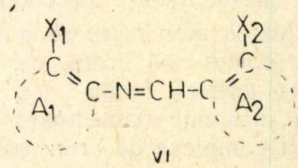
$B$ = alchil $C_1-C_4$

Ca solvenţi se pot folosi: monoetil-, etil-, propil, sau butileter şi mono-, di- sau trietilen- sau propilenglicol (de exemplu butilglicol), recomandabil în amestec cu solvent organic miscibil cu apa, ca: dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirolidona sau butirolactonă în condiţii de pînă la 40% faţă de solvenţii cu formula (II).

În final, izolarea colorantului din masă se face tot prin separare de straturi, urmată de diluare cu unul dintre solvenţii recomandaţi, ca şi în cazul precedent.

Coloranţii monoazometinici se pot utiliza la obţinerea unor coloranţi complecşi metalici conţinînd grupe azometinice, folosiţi la colorarea lînii, pielii, materialelor poliamidice etc. [16—23].

Coloranţii azometinici de bază se pot obţine prin reacţia unei amine cu aldehidele corespunzătoare. Ei au, de obicei, formula:



VI

în care:

$A_1$, $A_2$ = nucleu aromatic benzenic sau naftalenic

$X_1$ = OH, COOH

$X_2$ = OH

Reacţia de complexare are loc în soluţie sau în suspensie apoasă cu adaos de solvenţi organici (alcool sau amide ale acizilor carboxilici). Complexarea 1:2 are loc în mediu slab acid pînă la alcalin, preferabil în intervalul de $p$H = 6—9, realizat cu hidroxizi alcalini sau alcanolamide [24].

Metalizarea poate decurge, de asemenea, în solvenţi organici (alcooli, eteralcooli, cetone) [25—27].

Din soluţiile în solvent ale coloranţilor se pot separa uşor prin filtrare sărurile minerale [18].

Aceste soluţii, practic lipsite de apă, se utilizează direct ca preparate tinctoriale, unele dintre ele la vopsirea pieilor naturale prin procedeul pulverizării.

**Partea experimentală**

Cercetările au avut ca scop obţinerea unui sortiment de coloranţi metal-complecşi, obţinuţi din coloranţi azoici sau azometinici, îndeosebi fără grupe solubilizante, solubili în solvenţi organici, utilizabili la vopsirea pieilor naturale prin procedeul pulverizării.

În tabelul 1 se menţionează coloranţii realizaţi şi care vor intra în profilul industriei de coloranţi în perioada următoare.

Procedeele de sinteză prin care au fost obţinuţi coloranţii prezentaţi se pot grupa în 3 categorii:

1) procedeu de obţinere a coloranţilor complecşi de Cr şi/sau Co ai unor coloranţi azoici prin efectuarea diazotării, cuplării şi complexării într-un amestec de solvenţi organici şi apă (tabel, poz. 6, 8);

2) procedeu de obţinere a coloranţilor complecşi de Cr şi Co ai unor coloranţi azoici prin efectuarea diazotării, cuplării şi complexării într-un amestec de solvenţi organici (tabel, poz. 2, 3, 9, 10, 11, 12, 14).

3) procedeu de obţinere a coloranţilor complecşi de Cr ai unor coloranţi azometinici sau ai unor amestecuri de coloranţi azoici şi azometinici (tabel poz. 4, 5, 7, 13).

În toate cele trei procedee, reacţiile de diazotare, cuplare sau condensare şi complexare au fost efectuate într-un solvent sau în amestecuri de solvenţi de tipul eterilor sau esterilor glicolici (etilcelosolv, butilcelosolv, acetat de etilglicol etc.) cu sau fără adaos de amide ale acizilor carboxilici (N,N-dimetilformamidă, N-metilpirolidonă etc.).

Reacţiile de diazotare a aminelor pentru obţinerea coloranţilor azoici s-au efectuat la temperaturi de 5—10°C, cu soluţie apoasă de nitrit, în mediu acid, iar reacţiile de cuplare, la temperaturi de 10—20°C, la $p$H alcalin.

Coloranţii azometinici au fost preparaţi direct din intermediarii de bază, într-unul din solvenţii prezentaţi mai sus, la temperaturi de 110—125°C.

Pentru efectuarea reacţiilor de complexare s-au folosit săruri de $Cr^{III}$ sau $Co^{II}$ şi baze organice (mono-, di- sau trietanolamină, N-fenilmorfolină) sau anorganice (carbonat sau hidroxid de sodiu sau amoniu) şi temperaturi de 110—130°C.

Reacţia de complexare cu Cr şi Co a coloranţilor azoici sau azometinici se poate face direct prin prepararea complexului 1:2 în mediu alcalin (tabel 1, poz. 2, 3, 4, 6, 9, 14) sau prin prepararea întîi a

**Tabelul 1**

SORTIMENTUL DE COLORANŢI SOLCOROM

| Nr. crt. | Denumirea colorantului SOLCOROM | Structura |
|---|---|---|
| 1 | Galben P5GL | Complex de Cr 1:2 al colorantului 2-oxi-naftaldehidă condensată cu acid antranilic |
| 2 | Galben P | Complex de Cr 1:2 al colorantului: acid antranilic → 3-metil-1-fenil-5-pirazolonă |
| 3 | Portocaliu P [28] | Complex de Cr 1:2 al colorantului: 4-nitro-2-aminofenol → 3-metil-1-fenil-5-pirazolonă |
| 4 | Brun-portocaliu P [29] | Complex de Cr 1:2 al colorantului: 2-oxi-naftaldehida condensată cu 2-amino-1-fenol-4-sulfonamidă |
| 5 | Brun-gălbui P [30] | Complex de Co 1:2 al colorantului obţinut din 2-oxi-naftaldehidă condensată cu 2-aminofenol-4-sulfonamidă |
| 6 | Roşu PGL [28] | Amestec al complecşilor de Cr 1:2 al coloranţilor: 4/5-nitro-2-aminofenol → 3-metil-1-fenil-5-pirazolonă |
| 7 | Roşu purpuriu P | Complex de Cr 1:2 al colorantului 2-oxi-naftaldehidă condensată cu 5-nitro-2-aminofenol |
| 8 | Rubiniu P [28] | Complex de Co 1:2 al colorantului: 4-clor-2-aminofenol → 2-naftol |
| 9 | Albastru marin P | Amestec al complecşilor de Cr şi Co 1:2 al colorantului: 5-nitro-2-aminofenol → 2-naftol |
| 10 | Oliv P | Amestec al complecşilor de Cr 1:2 al coloranţilor: 5-nitro-2-aminofenol → 2-naftol 2-aminofenol-4-sulfonamidă → aceto-acetanilidă |
| 11 | Brun PRL | Amestec al complecşilor de Co 1:2 al coloranţilor: 4-nitro-2-aminofenol → 2-naftol 4-nitro-2-aminofenol → 1-fenil-3-metil-5-pirazolonă |
| 12 | Brun PGL | Amestec al complecşilor de Cr 1:2 al coloranţilor: 5-nitro-2-aminofenol → 2-naftol 4-nitro-2-aminofenol → 1-fenil-3-metil-5-pirazolonă |
| 13 | Brun închis P [31] | Amestec al complecşilor de Cr 1:2 al coloranţilor: 2-oxi-naftaldehidă condensată cu 2-aminofenol-4-sulfonamidă 6-nitro-1-diazo-2-naftol-4-sulfonic → 2-naftol |
| 14 | Negru Solcorom P [32] | Amestec al complecşilor de Cr 1:2 al coloranţilor: 4/5-nitro-2-aminofenol → 2-naftol |

complexului de Cr 1:1 al unuia dintre coloranţii monoazoici în mediu acid şi apoi a complexului 1:2 în mediu alcalin (tabel 1, poz. 10, 11, 12).

În final, separarea sărurilor minerale şi izolarea coloranţilor din masa de reacţie se poate face în diferite moduri.

În cazul în care sintezele au fost efectuate în solvenţii în care coloranţii sînt complet solubili şi sărurile minerale insolubile, prin simplă filtrare se separă soluţia concentrată de colorant de sărurile minerale şi substanţele insolubile în solvenţii respectivi (tabel 1, poz. 1, 4, 5, 10, 13, 14).

Dacă la sinteză s-au utilizat amestecuri de solvenţi, dintre care unul nu este miscibil cu apa, în final se separă două faze: una apoasă, cu un conţinut mare de săruri minerale, şi alta organică, practic lipsită de săruri, cu o concentraţie mare de colorant metal-complex. Prin separarea straturilor se obţine soluţia concentrată de colorant, care se poate folosi ca atare sau se poate dilua în continuare cu unul sau eventual cu amestecuri de solvenţi, la concentraţia comercială dorită, în funcţie de domeniul de utilizare (tabel 1, poz. 3, 6, 8, 9, 11, 12).

## Concluzii

Au fost sintetizaţi 14 coloranţi metal-complecşi 1:2 derivaţi ai unor coloranţi O,O′-hidroxiazoici sau O,O′-carboxiazoici sau azometinici.

Reacţiile de diazotare, cuplare şi complexare au fost efectuate în amestecuri de solvenţi organici de tipul glicolilor sau eterilor şi/sau esterilor glicolici, cu sau fără adaos de apă, cu sau fără adaos de solvenţi de tipul amidelor acizilor carboxilici.

Coloranţii sintetizaţi fiind solubili în solvenţi organici specifici industriei de pielărie, se folosesc cu bune rezultate la vopsirea pieilor naturale prin procedeul prin pulverizare.

**Bibliografie**


1. VENKATARAMAN,K., The Chemistry of Synthetic Deys, 3, Academic Press, New York and London, 1970, p. 303.
2. MOISO, U. şi PAPA, S. S., Brevet Franţa nr. 1354563, 1963.
3. * * * Brevet Anglia nr. 1001840, 1965.
4. * * * Brevet Franţa nr. 1352623, 1963.
5. SCHOLL, W. şi DITTMAR, G., Brevet Franţa nr. 1370489, 1963.
6. * * * Brevet Franţa nr. 2137828, 1972.
7. MOISO, U. şi PAPA, S. S., Brevet Franţa nr. 1360942, 1963.
8. GAETANI, E., MOISO, U., PAPA, S. S. şi CRARA, G., Brevet Franţa, nr. 1360943, 1963.
9. GAETANI, E., MOISO, U., PAPA, S. S. şi CRARA, G.; Brevet Italia nr. 683716, 1962.
10. FREYERMUTH, H. B. şi STROBEL, A. F.; Brevet S.U.A. nr. 2809962, 1957.
11. * * * Brevet Franţa nr. 2284646, 1975.
12. BAUMANN, H., Brevet R.F.G. nr. 2825517, 1979.
13. KAUFMANN, O., Brevet R.F.G. nr. 2633154, 1978.
14. KAUFMANN, O., Brevet R.F.G. nr. 2634512, 1978.
15. SCHAFFNER, E., Brevet R.F.G. nr. 2918634, 1980.
16. JOHNSON, G. W., Brevet Anglia nr. 1571701, 1977.
17. KEMP, J. A., Brevet Anglia nr. 1558655, 1977.
18. * * * Brevet Franţa nr. 2211511, 1973.
19. * * * Brevet Franţa nr. 2295996, 1975.
20. * * * Brevet Franţa nr. 2325695, 1976.
21. * * * Brevet Franţa nr. 2346416, 1977.
22. * * * Brevet Franţa nr. 2253791, 1974.
23. * * * Brevet Franţa nr. 2253792, 1974.
24. BAUMANN, H. şi GRYCHTOL, K., Brevet R.F.G. nr. 3123969, 1983.
25. MENNICKE, W., Brevet R.F.G. nr. 3132334 $A_1$, 1983.
26. MENNICKE, W., Brevet R.F.G. nr. 3133505 $A_1$, 1983.
27. MENNICKE, W., Brevet R.F.G. nr. 3133506 $A_1$, 1983.
28. GHEORGHE, P., SĂVULESCU, A., GAGEONEA, D., LUCA, V., TEODORESCU, C., SĂNDULESCU, M. V., Brevet RO nr. 95762, 1988.
29. MANGU, M., POPOVICI, N., GORUN, F., LUCA, V., ŞTEFAN, L. BĂNICĂ, M., Brevet RO nr. 89531, 1985.
30. MANGU, M., GORUN, F., DOBRICĂ, R., ŞTEFAN, L., BĂNICĂ, M., Brevet RO nr. 90149, 1986.
31. POPOVICI, N., MANGU, M., ŞTEFAN, L., SAVU, M., LAURENŢIU, I., BĂNICĂ, M., Brevet RO nr. 99155, 1989.
32. POPOVICI, N., MANGU, M., SAVU, M., BĂNICĂ, M., ŞTEFAN, L., DUMITRACHE, V., LAURENŢIU, I., Brevet RO nr. 98452, 1989.
33. GHEORGHE, P., SĂVULESCU, A., TEODORESCU, C., SĂNDULESCU, M. V., Brevet RO nr. 99710, 1989.


Intrat în redacţie: 28.X.1989

Bibliografia articolului: B. Olteanu:
„Probleme actuale în prelucrarea ţiţeiului", urmare de la p. 785.

**Bibliografie**


1. OLTEANU, B., Rev. Chim. (Bucureşti), 41, nr. 2, 1990, p. 113.
2. DWIGHT, B. F., Ashland's Commercial RCC Process. Catalytics' Fifth Fluid Catalytic Cracking Symposium, Viena, 1984.
3. LONDER, K. E. şi KULAPADITHAROM, Hydrocarbon Processing, sep. 1985, p. 80.
4. MURPHY, R. J., Development of reduced crude Catalytic Cracking Technology, PD 7, Al XII-lea Congres Mondial al petrolului, Huston, Texas, 1987.
5. RAMAMOARTHY, P. şi colaboratorii, New Metals Passivator in Fluid Catalytic Cracking, NPRA – Annual Meeting, Texas, 1988.
6. * * * IFP – Total R-2R, Fluid Cracking Technology, Venezia Symposium, 1989.
7. UPSON, L. L., Metal Resistant Catalyst for Heavy Oil Cracking, NPRA – Annual Meeting, AM 82-49, 1982.
8. HAYWARD, C. M. şi WINKLER, Hydrocarbon Processing nr. 2, p. 55, 1990.
9. UPSON, L. L., ZWAN, H., „Principles of C.O. Combustion", 7th Annual Fluid cat Cracking Symposium, Veneţia, 1986.
10. * * * Hydrocarbon Processing, sep. 1988, p. 67.
11. HORNE, W. A. şi Mc AFEE, J., „Advances in Petroleum Chemistry and Refining", Interscience Publishers Inc., New York, 1960.
12. ADAMS, C. T., Nefti, Gaz i Neftehimija nr. 9, 1989, p. 55.
13. SUCIU, GH. C., „Progrese în procesele de prelucrare a hidrocarburilor", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1977.
14. WATKINS, C. H. şi colaboratorii, U.O.P. Div. apr. 1975.
15. KENETH, G., TASKER, şi LAWRENCE, I., Wisdom, Hydrocarbon Research Inc., H-Oil Process at the Convent Refinery, Hydrocarbon Technology International 1988, p. 73.
16. BOENING, R. E. şi colaboratorii, Hydrocarbon Processing, sep. 1987, p. 60.
17. * * * Hydrocarbon Processing, sep. 1985, p. 95.
18. * * * Hydrocarbon Processing, sep. 1984, p. 95.


Intrat în redacţie: 26.IV.1990

GABRIELA MARINESCU
MIRCEA IOVU

# Biscetoamine. Produse de condensare ale 4,4'-bis (cloracetil) bifenilului cu amine secundare

C.Z.: 547.447.5

*Prin condensarea 4,4'-bis(cloracetil) bifenilului cu amine secundare s-a obţinut o nouă clasă de biscetoamine cu formula generală:* $>N-CH_2-CO-C_6H_4-C_6H_4-CO-CH_2-N<$. *Aminele utilizate au fost: dietilamină, diizoproprilamină, dipropilamină, dibenzilamină, pirolidină, piperidină, morfolină şi N-fenilpiperazină. Produsele obţinute au fost caracterizate prin analiză elementară, temperaturi de topire şi analiză spectrală în UV şi IR.*

*A new class of bisketoamines with the general formula:* $>N-CH_2-CO-C_6H_4-C_6H_4-CO-CH_2-N<$ *was synthesized by the condenstion of 4,4'-bis (chloroacetyl) diphenyl with secondary amines. The amines used were: diethylamine, dipropylamine, diisopropylamine, dibenzylamine, pyrrolidine, piperidine, morpholine, N-phenylpiperazine. The new synthesized compounds were characterized by elementary analysis, melting points, spectral analysis in UV and IR.*

*Путём конденсации 4,4'-бис/хлорацетил/ бифенила с вторичными аминами получен новый класс бискетоаминов общей формулы:* $>N-CH_2-CO-C_6H_4-C_6H_4-CO-CH_2-N<$. *Были использованы амины: диэтиламин, диизопропиламин, дипропиламин, дибензиламин, пирролидин, пиперазин, морфолин и N-фенилпиперазин. Полученные продукты были охаракеризованы при помощи элементарного анализа, точек плавления, а также УФ и ИК анализа.*

Deoarece compuşii cetonici care conţin şi alte grupe funcţionale în molecula lor prezintă importante proprietăţi ce le conferă utilizări practice ca agenţi de condensare, stabilizatori la acţiunea radiaţiilor ultraviolete, agenţi antibacterieni etc., în lucrări anterioare s-a sintetizat şi caracterizat o nouă clasă de cetoeteri [1] cu formula generală:

$$Ar-CH_2-O-C_6H_4-CO-C_6H_4-O-CH_2-Ar$$

cît şi o nouă clasă de biscetoeteri [2] cu formula generală:

$$Ar-O-CH_2-CO-C_6H_4-C_6H_4-CO-CH_2-O-Ar$$

Cunoscîndu-se proprietăţile farmacodinamice ale unor produse de sinteză care conţin în molecula lor, pe lîngă grupa cetonică, şi o grupă cuaternară de amoniu [3—6] ,s-a obţinut o nouă clasă de biscetoamine în scopul determinării acţiunii lor farmacodinamice sub forma sărurilor cuaternare de amoinu.

$$>N-CH_2-CO-C_6H_4-C_6H_4-CO-CH_2-N<$$

Dr. chim. GABRIELA MARINESCU, Universitatea din Craiova.
Prof. dr. chim. MIRCEA IOVU, Institutul de Medicină şi Farmacie — Bucureşti

Aceşti compuşi au fost obţinuţi prin reacţia dintre 4,4'-bis(cloracetil)bifenil şi amine secundare:

$$ClCH_2-CO-C_6H_4-C_6H_4-CO-CH_2Cl + 4\,HN< \longrightarrow$$

$$\longrightarrow >N-CH_2-CO-C_6H_4-C_6H_4-CO-CH_2-N< +$$

$$+ 2\left[>NH_2\right]^+ Cl^-$$

Condensarea a avut loc în soluţie de dimetilformamidă la reflux. După răcire s-a adăugat apă distilată care a dizolvat clorhidratul aminei şi a precipitat biscetoamina formată. Purificarea s-a efectuat prin spălare cu apă distilată. Produsele recristalizează din DMF.

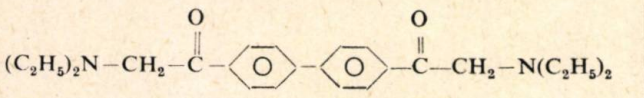
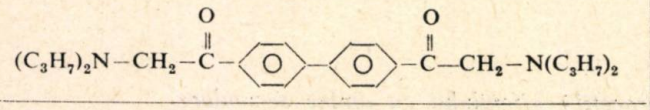
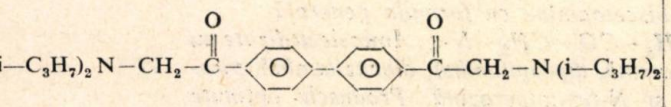
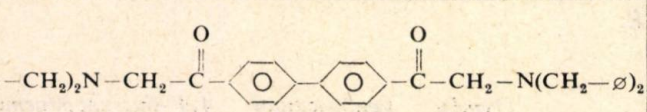
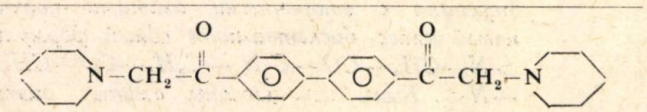
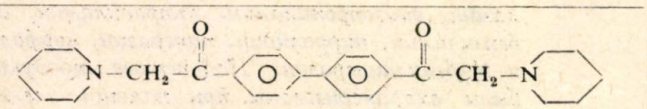
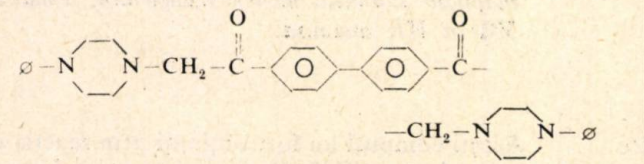
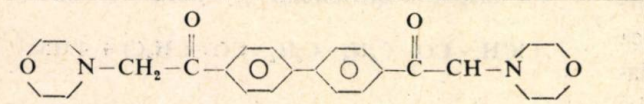
## Partea experimentală

### *Materii prime*

Bis(cloracetil)bifenilul s-a obţinut prin reacţia dintre bifenil şi cloracetilclorură în soluţie de $CS_2$ şi în prezenţa catalizatorului $AlCl_3$ anhidră. Recristalizarea a fost făcută din DMF, $t_t$ = 224°C [6, 7]. Dietilamina, dipropilamina, diizopropilamina, morfolina, dibenzilamina, piperidina, pirolidina utilizate au fost produse chimic pure MERK.

**Tabelul 1**

BISCETOAMINE. PRODUSE DE CONDENSARE ALE 4,4'-BIS(CLORACETIL) BIFENILULUI CU AMINE SECUNDARE

| Nr. crt. | Formula structurală | Formula moleculară | %C | | %H | | Temp. de topire, °C | η, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | calculat | găsit | calculat | găsit | | |
| 1 |  | $C_{24}H_{32}O_2H_2$ | 75,79 | 76,20 | 8,42 | 8,60 | 198 – 198,5 | 70,30 |
| 2 |  | $C_{28}H_{40}O_2N_2$ | 78,54 | 78,12 | 8,58 | 8,32 | 105 – 106 | 68,72 |
| 3 |  | $C_{28}H_{40}O_2N_2$ | 78,54 | 79,00 | 8,58 | 8,20 | > 350 | 80,04 |
| 4 |  | $C_{44}H_{40}O_2N_2$ | 84,07 | 83,91 | 6,37 | 6,32 | 156 – 156,5 | 93,01 |
| 5 |  | $C_{24}H_{28}O_2N_2$ | 76,59 | 76,88 | 7,45 | 7,68 | > 350 | 86,77 |
| 6 |  | $C_{26}H_{32}O_2N_2$ | 77,23 | 76,89 | 7,92 | 7,82 | 118 – 119 | 89,16 |
| 7 |  | $C_{36}H_{38}O_2N_2$ | 77,42 | 77,29 | 6,81 | 7,10 | 97 – 98 | 89,28 |
| 8 |  | $C_{24}H_{28}O_4N_2$ | 70,57 | 70,10 | 6,86 | 7,09 | 149 – 150 | 72,25 |

*Condensarea 4,4'-bis(cloracetil)bifenilului cu piperidină*

Într-un balon de 100 ml prevăzut cu refrigerent ascendent, s-au introdus 3,07 g (1/100 moli) 4,4'-bis(cloracetil)bifenil, 20 ml DMF, apoi 3,95 ml (4/100 moli) piperidină; (s-a luat un mic exces de amină 0,395 ml). Amestecul se refluxează 4 h. Se răcește și în balon se adaugă 20 ml apă distilată. Se separă un precipitat galben brun, care se filtrează și se spală cu apă distilată de cîteva ori, apoi se usucă la aer. Rezultă 2,62 g produs (tabelul 1) cu randament 89,16%.

Condensarea 4,4'-bis(cloracetil)bifenilului cu celelalte amine utilizate a fost realizată în aceleași condiții cu cele descrise la condensarea cu piperidină.

*Aparatură utilizată*

Spectrele UV au fost înregistrate la un aparat Specord UV-Vis, produs Carl Zeiss-Jena, la soluții metanolice.

Spectrele IR au fost înregistrate la un aparat Specord-75 Carl Zeiss-Jena în pastilă de KBr.

**Rezultate și discuții**

Biscetoaminele rezultate sînt compuși solizi de culoare brună. Formulele de structură, formulele moleculare, rezultatele analizei elementare și randamentele sînt trecute în tabelul 1.

Solubilitatea lor în solvenți polari este mică, sînt ușor solubile în DMF, și insolubile în solvenți nepolari. Urmărindu-se datele din tabelul 1, se

constată că $t_t$ şi randamentele cu care se obţin depind de natura aminei utilizate la condensare.

Rezultatele analizei elementare confirmă formulele moleculare deduse din ecuaţiile reacţiilor.

**Caracterizări spectrale**

*Spectrele de rotaţie-vibraţie*

Aceste spectre au permis stabilirea structurii moleculare atribuite noilor compuşi din ecuaţiile reacţiilor de sinteză.

În spectrul IR este prezentă o bandă largă la 3 420 $cm^{-1}$ care nu se datorează numai apei absorbite în timpul comprimării cu KBr, ci şi unor grupe —OH provenite din tautomeria ceto-enol (fig. 1 şi 2).

În zona vibraţiilor de valenţă sînt prezente benzi foarte slabe datorate legăturilor $C_{Ar-H}$ şi benzi mai intense datorate vibraţiilor de valenţă ale legăturilor C—H din grupele $CH_3$ sau $CH_2$, în funcţie de natura aminei folosite.

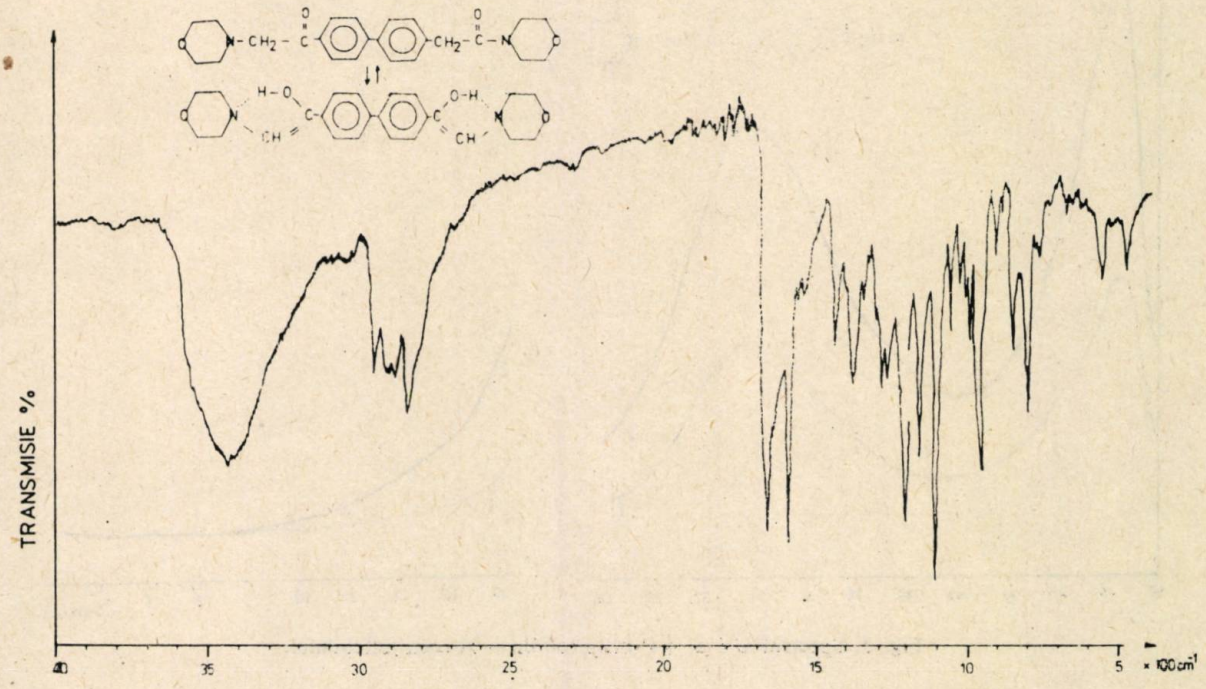



Fig. 1. Spectrul IR al 4,4'-bis(morfolin — N-acetil)bifenilului.

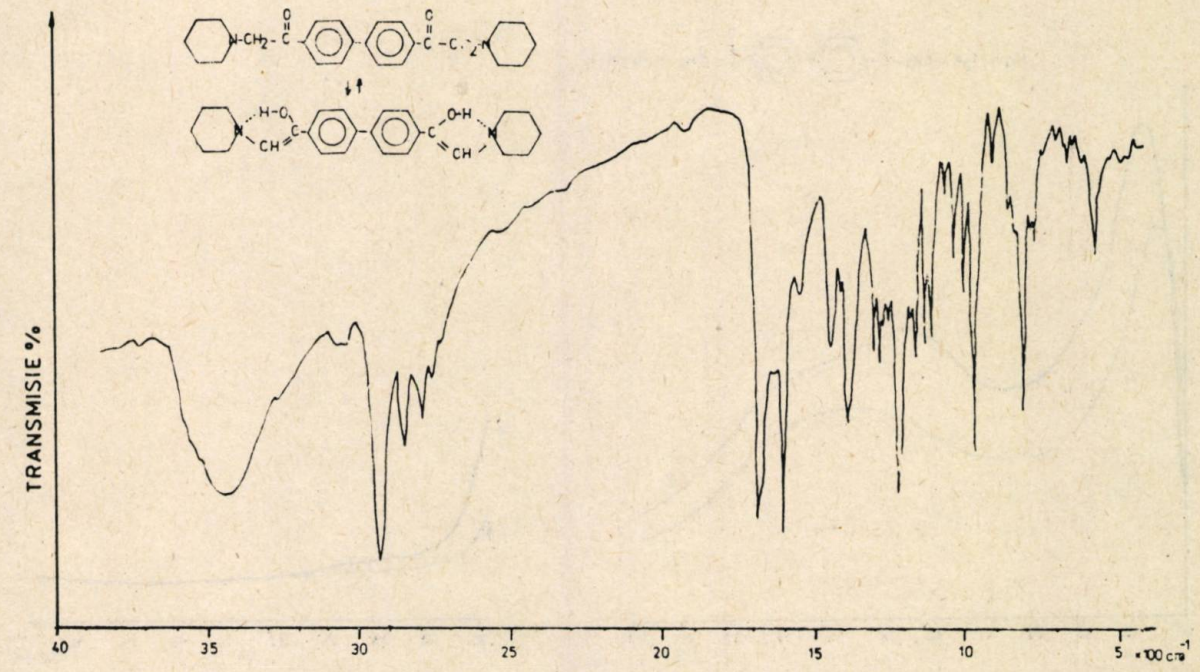



Fig. 2. Spectrul IR al 4,4'-bis(piperidin — N-acetil)bifenilului.

Astfel, pentru 4,4'-bis(piperidin-N-acetil)bifenil, spectrul IR are o bandă foarte intensă şi lată la 2 940 $cm^{-1}$ dată de numărul mare de grupe $CH_2$ din resturile piperidinice şi din punte (fig. 2).

Caracteristică pentru noii compuşi este banda de la 1 640 $cm^{-1}$ dată de vibraţiile de valenţă $\nu C=0$ a grupei carbonil. Este semnificativ faptul că această bandă care ar trebui să fie cea mai intensă din spectru, datorită celor două grupe carbonil, este mai puţin intensă decît banda dată de $\nu C=C$ de la 1 594 $cm^{-1}$ (fig. 1 şi 2).

Intensitatea mai mică a benzii de la 1 640 $cm^{-1}$ este un argument pentru structura parţial enolică a noilor compuşi.

Se remarcă, de asemenea, prezenţa unei benzi constante la 820 $cm^{-1}$ care se găsea şi în spectrul 4,4'-bis(fenoxiacetil)bifenilului [2] şi a fost atribuită vibraţiei de valenţă $\nu C = 0$ vinilic.

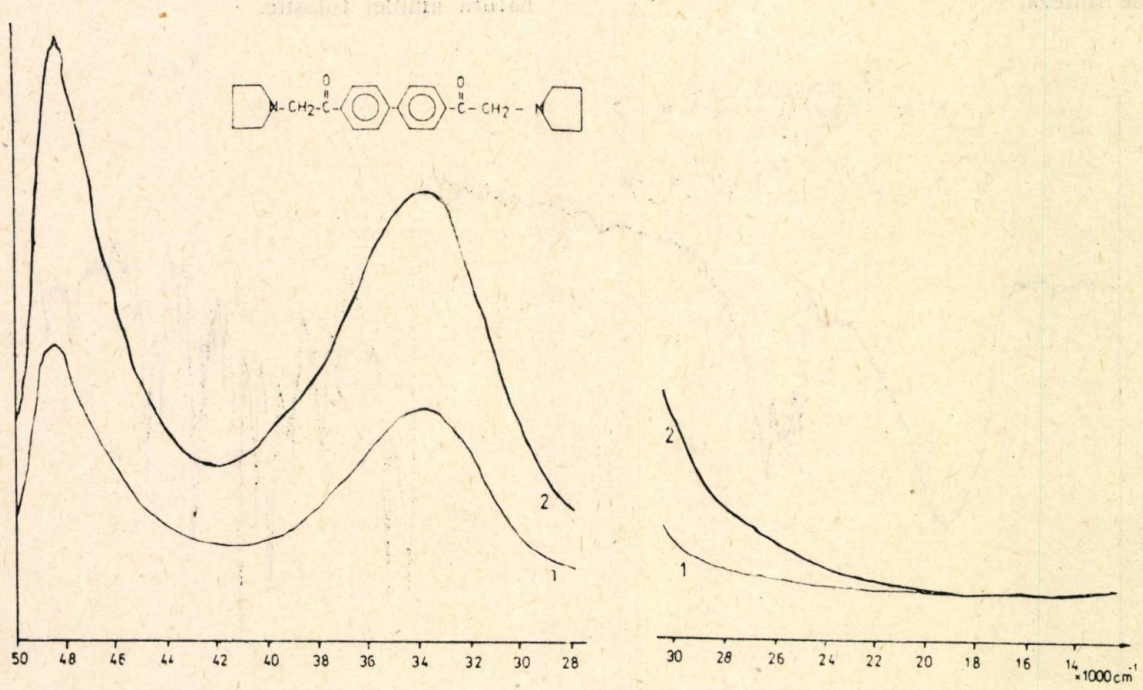



Fig. 3. Spectrul UV al 4,4'-bis(pirolidin — N-acetil)bifenilului.

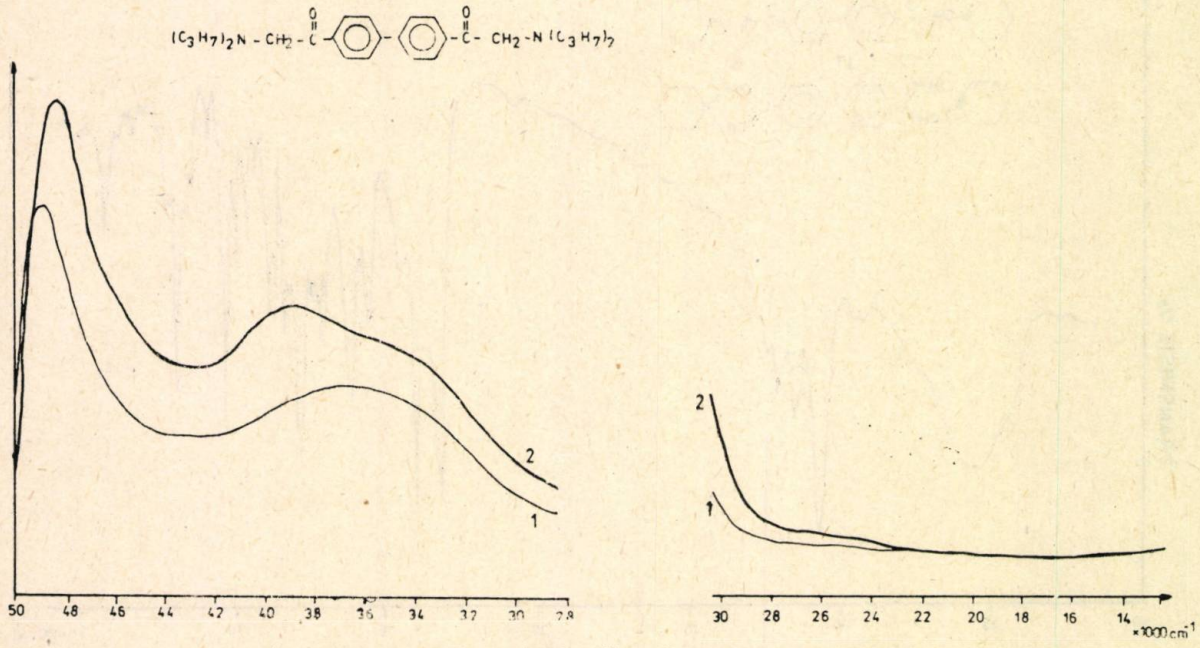



Fig. 4. Spectrul UV al 4,4'-bis(dipropilamino N-acetil)bifenilului.
1 — spectrul UV al biscetoaminelor; 2 — spectrul UV al clorhidraţilor biscetoaminelor.

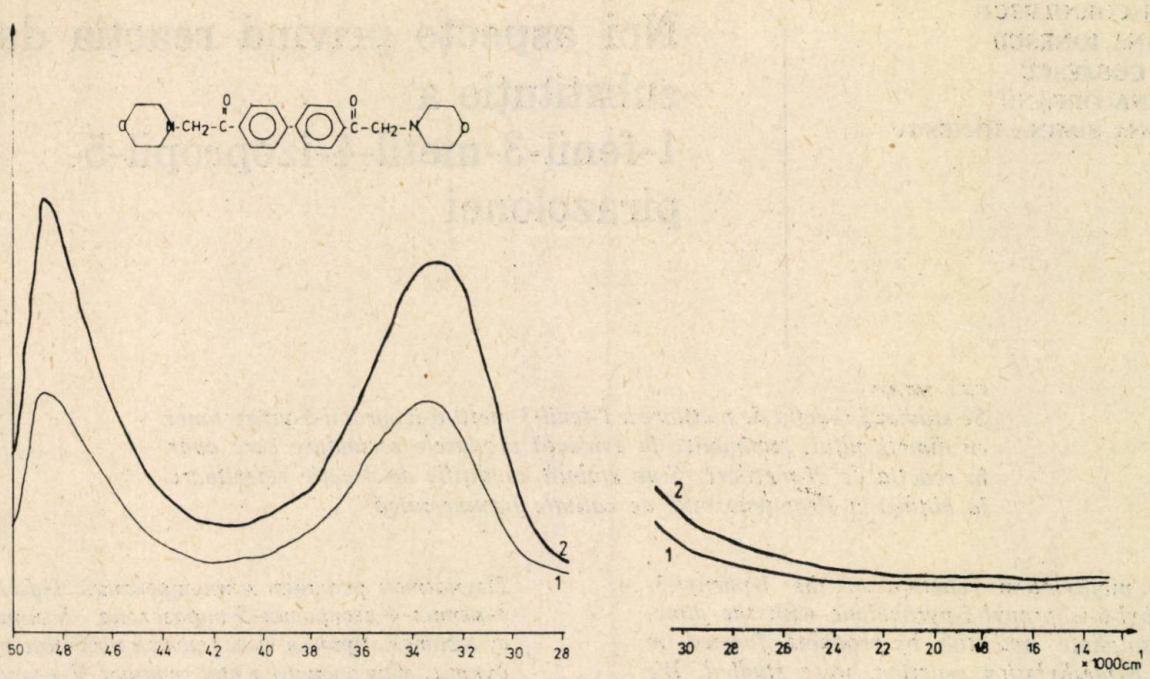



Fig. 5. Spectrul UV al 4,4'-bis(morfolin N-acetil)bifenilului.

În cazul compusului conținînd resturi de morfolină (fig. 1), este prezentă o bandă foarte intensă la 1 110 $cm^{-1}$, inexistentă la ceilalți compuși, care a fost atribuită vibrațiilor de valență $\nu C = 0$ din resturile de morfolină.

*Spectrele de excitare electronică*

Înregistrate în soluții metanolice, pun în evidență multiplele tranziții electronice ale moleculelor.

La toți compușii este prezentă o bandă înregistrată la 205 nm datorată, mai ales, tranzițiilor etilenice de tip $E_2$ ale nucleelor aromatice (fig. 3, 4, 5).

În general, spectrele sînt sărace în benzi, deoarece benzile se suprapun și formează o bandă lată. De exemplu, pentru compusul obținut de la pirolidină (fig. 3), această bandă lată are maximul la 297,9 nm, cuprinzînd atît tranziții datorate nucleelor benzenice, corespunzătoare benzilor de tip $B$, $\pi \rightarrow \pi^*$, cît și unor tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$, ale grupei $C = 0$ și $n \rightarrow \pi^*$.

Transformarea aminelor în clorhidrați duce la o mai bună solubilizare a compușilor în metanol, la un efect hipsocrom pentru majoritatea compușilor.

## Concluzii

4,4'-Bis(cloracetil)bifenilul, obținîndu-se ușor din bifenil și cloracetilclorură în prezență de $AlCl_3$, poate fi folosit datorită reactivității lui ridicate la obținerea, prin condensare cu amine secundare, a unor biscetoamine, ce fac parte dintr-o nouă clasă de compuși. Reacția de condensare decurge cu randamente foarte bune (aproximativ 90%).

Noile cetoamine, puțin solubile în solvenți polari, pot deveni solubile în urma transformării lor în clorhidrați.

**Bibliografie**

1. IOVU, M., și MARINESCU, G., Rev. Chim. (București), 32, nr. 6, 1981, p. 548,.
2. IOVU M., și MARINESCU, G., Rev. Chim. (București), 33, nr. 9, 1982, p. 811.
3. SALLÉ, J., Therapie, 8, 1953, p. 714.
4. BASSON, L. H. și SHENDMON, E., Biochem. Journal, 27, 1933,
5. p. 1 257.
6. WHITE, A. C. și SHENDMON, E., Journ. Pharmac., 41, 1931, p. 259. TROCHIMOWSKI, E. G., TROCHIMOWSKI, O. G. și LEVY, R. S. Bull. Soc. Chim. France, 9, 1958, p. 1156.
7. KIGGINS, J., JONES, J. S. și THERNBURGI, A., J. Polym. Sci. Part. $A_1$, 9, nr. 3, 1971, p. 763.

Intrat în redacție: 21.X.1989

EUGEN CORNILESCU
MARIANA IONESCU
RADU COSTESCU
CRISTINA ORFANU
MARIANA SIMINA IONESCU

# Noi aspecte privind reacţia de substituţie a 1-fenil-3-metil-4-izopropil-5-pirazolonei

C.Z.: 547.775

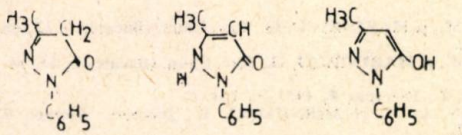
*Se studiază reacţia de metilare a 1-fenil-3-metil-6-izopropil-5-pirazolonei cu dimetilsulfat, punîndu-se în evidenţă produsele secundare care apar în reacţia de N-metilare. S-au stabilit condiţiile de reacţie referitoare la obţinerea Propifenazonei de calitate farmaceutică.*

*The methylation reaction of the 1-phenyl-3-methyl-6-isopropyl-5-pyrazolone with the dimethylsulphate and the by-products formed in the N-methylation reaction, were studied. We have established the reaction conditions for the preparation of the Propyphenazone of pharmaceutical quality.*

*Изучается реакция метилирования 1-фенил-3-метил-4-изопропил-5-пиразолона диметилсульфатом, причём выявляются побочные продукты, образующиеся при реакции N-метилирования. Установлены условия реакции относящиеся к получению пропифеназона фармацевтического качества.*

Una dintre cele mai studiate clase de substanţe din chimia pirazolului este clasa 2-pirazolin-5-onelor, datorită particularităţilor structurale cu implicaţii asupra reactivităţii lor, cît şi aplicaţiilor practice în industria farmaceutică şi a coloranţilor.

2-Pirazolin-5-onele se caracterizează printr-un fenomen special de tautomerie, care în cazul 1-fenil-3-metil-5-pirazolonei, cel mai însemnat reprezentant al clasei, poate fi reprezentat conform schemei 1.



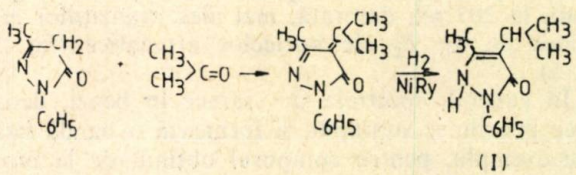

SCHEMA 1

Cele trei forme au fost puse în evidenţă în funcţie de solvent (polar sau nepolar) prin studii spectrale (UV, IR, RMN).

În urma cercetărilor structurale efectuate, s-a observat că cea mai remarcabilă proprietate chimică a 2-pirazolin-5-onelor se referă la reactivitatea atomilor de hidrogen de la atomul de carbon din poziţia 4 a nucleului pirazolonic. Această poziţie este foarte reactivă, participînd la reacţii de condensare şi substituţie, caracteristice unei grupări metilenice active.

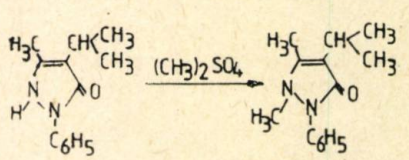
Dr. chim. EUGEN CORNILESCU, dr. ing. MARIANA IONESCU, ing. RADU COSTESCU, ing. CRISTINA ORFANU şi dr. chim. MARIANA SIMINA IONESCU, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — Bucureşti.

Astfel, în urma reacţiei de condensare de tip aldolic a 1-fenil-3-metil-5-pirazolonei cu acetonă şi reducerea izopropiliden derivatului format, se obţine 1-fenil-3-metil-4-izopropil-5-pirazolona (I), conform schemei 2.




SCHEMA 2

Acest produs este intermediarul-cheie în sinteza 1-fenil-2,3-dimetil-4-izopropil-5-pirazolonei (propifenazona), rezultată în urma reacţiei de metilare a produsului (I) cu dimetilsulfat, conform schemei 3.

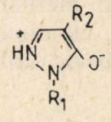


SCHEMA 3

Propifenazona este un medicament cu acţiune antipiretică şi analgezică, lipsit de fenomenele secundare ale cunoscutului antipiretic, din aceeaşi clasă, aminofenazona (piramidon).

Deşi N-alchilarea este una dintre cele mai importante şi mai mult studiate reacţii în clasa pirazolului,

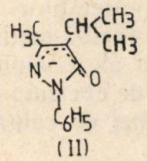
aspectele acestei reacţii, atît din punct de vedere cantitativ (proporţii de derivaţi alchilaţi, orientarea substituţiei), cît şi din punct de vedere calitativ (mecanism de reacţie) sînt încă neclare [1]. La pirazolone, complexitatea acestei reacţii este mărită, datorită existenţei grupei funcţionale exociclice, astfel încît, în afara celor trei forme tautomere neutre prezentate anterior, în cazul formelor iminică şi fenolică, se poate lua în considerare şi o structură betainică, cu importanţă deosebită în studierea reactivităţii acestora (schema 4).



SCHEMA 4

Se cunoaşte că 2- sau 3-pirazolin-5-onele conduc în reacţia de substituţie cu dimetilsulfat la produse N- şi O-metilate sau N,O-dimetilate în proporţii variabile, fiind greu de prevăzut preponderenţa unuia dintre aceste produse, în funcţie de condiţiile de reacţie [1]. În general, practic, randamentul în obţinerea N-metilderivaţilor izolaţi se situează între 45 şi 60%.

Privitor la comportarea 1-fenil-3-metil-4-izopropil-5-pirazolonei în reacţia cu dimetilsulfat, nu există studii în acest sens şi nu sînt caracterizate produsele rezultate, în funcţie de condiţiile de reacţie. Acest lucru se datorează existenţei în soluţie bazică a izopropilderivatului (I) sub forma anionului mezomer (II) (schema 5).



(II)

SCHEMA 5

În studiul acestei reacţii s-au folosit:

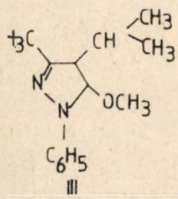
— rapoarte echimoleculare ale reactanţilor;

— mediul de reacţie: acetonă şi alcool metilic în prezenţa unor cantităţi variabile de apă;

— agenţi bazici: carbonat de potasiu, bicarbonat de sodiu, hidroxid de sodiu şi oxid de calciu.

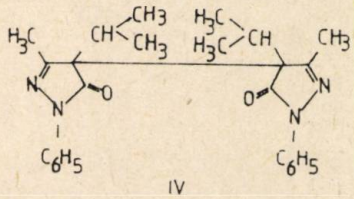
În diversele condiţii de reacţie utilizate, s-a pus în evidenţă prin CSS (calitativ şi cantitativ) prezenţa a încă două produse în afara celui rezultat prin N-metilare (propifenazona).

Produsele au fost izolate şi analizate analitic, dovedindu-se a fi: 1-fenil-3-metil-4-izopropil-5-metoxi-pirazol (III) (schema 6) şi 4,4'-bis-1-fenil-3-metil-4-izopropil-5-pirazolonă (IV) (schema 7).



III

SCHEMA 6



IV

SCHEMA 7

## Partea experimentală

1. *Sinteza 1-fenil-3-metil-4-izopropil-5-metoxi-pirazolului (III) (schema 6).*

Produsul s-a obţinut prin CSS preparativ (silicagel HG, eluent cloroform: eter = 9:1. Stratul de silicagel corespunzător $R_f = 0{,}75$ se reia în alcool metilic, iar soluţia metanolică rezultată după filtrare se concentrează sub vid (100 mm Hg), la temperatura de 35—40°C. Produsul uleios rezultat s-a caracterizat prin:

a. Spectrul IR în $CCl_4$: bandă intensă datorată grupei $—OCH_3$ la $\nu = 1\,100$ $cm^{-1}$; lipsă bandă caracteristică grupei C=O la 1 670 $cm^{-1}$;

b. Spectru $^1H$ RMN ($CDCl_3$):

$\delta = 1{,}31$ p.p.m. (6H; d; J = 6,5; $CH(CH_3)_2$)
$\delta = 2{,}25$ p.p.m. (3H; s; $CH_3$)
$\delta = 2{,}6—3{,}1$ p.p.m. (1H; m; $CH(CH_3)_2$)
$\delta = 3{,}7$ p.p.m. (3H; s; $OCH_3$)
$\delta = 7{,}2—7{,}78$ p.p.m. (5H; m; $C_6H_5$)

2. *Sinteza* 4,4'-*bis*-1-*fenil*-3-*metil*-4-*izopropil*-5-*pirazolonei (IV) (schema 7)*

În 100 ml alcool metilic se introduc 0,04 moli 1-fenil-3-metil-4-izopropil-5-pirazolonă şi amestecul de reacţie se încălzeşte la reflux timp de 20 min, după care se răceşte la 20—25°C, se filtrează precipitatul format, se spală cu 20 ml alcool metilic şi se usucă la 60°C. Se obţin 0,019 moli (randament 98%) produs de culoare galbenă.

*Caracterizare*

a) *p.t.* = 115—116°C (lit. 116—117°C)

b) analiză elementară:

| | *calculat* | *găsit* |
|---|---|---|
| C, % | 72,55 | 72,5 |
| H, % | 6,97 | 6,9 |
| N, % | 13,02 | 13,01 |

c) CSS: $R_f = 0{,}92$ silicagel HG, eluent cloroform: eter = 9:1 vizualizare UV, iod;

d) Spectru IR în $CCl_4$: benzi caracteristice grupei C=O la 1 670 $cm^{-1}$

e) Spectru $^1H$ RMN ($CDCl_3$):

$\delta = 0{,}98$ p.p.m. (6H; d; J = 6,5; $CH(CH_3)_2$)
$\delta = 1{,}2$ p.p.m. (6H; d; J = 6,5; $CH(CH_3)_2$)
$\delta = 2{,}08$ p.p.m. (6H; s; $_2CH_3$)
$\delta = 2{,}8—3{,}35$ p.p.m. (2H; m; $_2CH(CH_3)_2$)
$\delta = 7{,}1—8{,}1$ p.p.m. (10H; m; $_2C_6H_5$)

## Rezultate şi discuţii

Produsele sintetizate au fost utilizate la stabilirea metodei analitice [2] de evaluare cantitativă în masa de reacţie a proporţiei de derivaţi rezultaţi, în funcţie de condiţiile de reacţie.

Metilarea cu dimetilsulfat a 1-fenil-3-metil-4-izopropil-5-pirazolonei, la temperaturi cuprinse între 0 şi 25°C, a evidenţiat o diferenţă semnificativă între vitezele de reacţie realizate, în funcţie de solventul folosit.

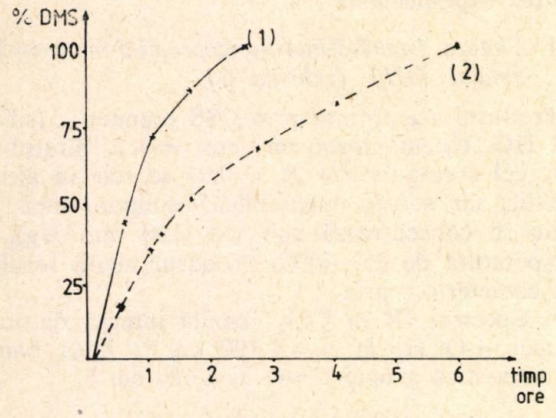



Fig. 1. Consumul de dimetilsulfat în funcţie de solventul utilizat în reacţia de metilare: 1 — solvent: acetonă (—); 2 — solvent: alcool metilic (— —).

Astfel, în acetonă, dimetilsulfatul este consumat în reacţia de metilare în circa 2,5 h (temperatură 0—25°C), în timp ce, utilizînd alcoolul metilic ca mediu de reacţie, consumul dimetilsulfatului se realizează în circa 6 h, în acelaşi interval de temperatură, aşa după cum se poate observa în figura 1.

Din acest punct de vedere, solvenţii utilizaţi se situează în ordinea acetonă > apă > metanol, iar seria respectivă este conformă cu capacitatea în sens invers, de solvatare a anionului mezomer (II). Conducînd reacţia în alcool metilic sau alcool metilic cu 10—20% apă, condiţii în care viteza reacţiei de metilare este micşorată, indiferent de agentul alcalin utilizat, se formează în cantităţi de 17—31% compusul (IV), ca urmare a degradării 1-fenil-3-metil-4-izopropil-5-pirazolonei în urma unui proces de dimerizare oxidativă.

Date referitoare la viteza reacţiei de alchilare, concomitent cu formarea compusului (IV), ca urmare a procesului de dimerizare oxidativă, sînt prezentate în tabelul 1.

**Tabelul 1**

DATE REFERITOARE LA FORMAREA COMPUSULUI (IV) ÎN FUNCŢIE DE SOLVENT ŞI AGENTUL ALCALIN UTILIZAT

| Nr. crt | Solvent | Produs alchilat, % | Cantitate compus (IV), % | Agent alcalin |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Alcool metilic | 82,5 | 17 | $K_2CO_3$ |
| 2 | Alcool metilic | 82,5 | 17 | $NaHCO_3$ |
| 3 | Alcool metilic | 68 | 31,5 | CaO |
| 4 | Acetonă | 97—98 | 1—1,5 | CaO |

Dacă, aşa după cum s-a arătat anterior, solventul are o influenţă importantă asupra vitezei de alchilare cu implicaţie directă în dimerizarea oxidativă a 1-fenil-3-metil-4-izopropil-5-pirazolonei şi formarea compusului (IV), natura agentului alcalin are o influenţă hotărîtoare în formarea N- sau O-metilderivatului. Astfel, în prezenţa $K_2CO_3$ sau $NaHCO_3$, proporţia de O-metilderivat estimat, comparativ cu proporţia de N-metilderivat, este semnificativ mai mare decît în cazul utilizării CaO, ca agent alcalin.

Rezultatele referitoare la proporţia produselor metilate obţinute prin metilarea 1-fenil-3-metil-4-izopropil-5-pirazolonei, cu dimetilsulfat, în funcţie de solvent şi agentul bazic utilizat sînt prezentate în tabelul 2.

**Tabelul 2**

DATE REFERITOARE LA OBŢINEREA PRODUSELOR METILATE ÎN FUNCŢIE DE SOLVENT ŞI AGENTUL ALCALIN UTILIZAT

| Nr. crt. | Solvent | Agent alcalin | Raport N-metil:O-metilderivat |
|---|---|---|---|
| 1 | Acetonă | CaO | 1:0,01—0,02 |
| 2 | Acetonă | $NaHCO_3$ | 1:1 |
| 3 | Acetonă | $K_3CO_3$ | 1:1 |
| 4 | Alcool metilic | CaO | 1:0,08 |

Din datele prezentate se constată că cele mai bune rezultate privind atingerea unor randamente optime în produs util, N-metilat, s-au obţinut în condiţiile utilizării CaO ca agent alcalin şi a acetonei ca mediu de reacţie.

Cunoaşterea proprietăţilor şi caracteristicilor fizico-chimice ale 1-fenil-3-metil-4-izopropil-5-metoxipirazolului (III) şi ale compusului (IV) a permis stabilirea unei metode eficiente de purificare şi obţinere a propifenazonei de calitate farmaceutică.

## Concluzii

Studiile efectuate asupra reacţiei de metilare a 1-fenil-3-metil-4-izopropil-5-pirazolonei cu dimetilsulfat au pus în evidenţă produsele secundare, nedescrise în literatură, care apar în reacţia de N-metilare şi au stabilit condiţiile de reacţie (solvent, agent alcalin), care au dus la elaborarea unei tehnologii eficiente de obţinere a propifenazonei.

**Bibliografie**

1. KATRITZKY, A., „Comprehensive Heterocyclic Chemistry (reprint): „The Structure, Reactions, Synthesis and Uses of Heterocyclic Compounds", Pergamon Press, 1984, p. 217, 229.
2. IONESCU, S. M., PENCU, G., CORNILESCU, E., COSTESCU, R. şi BAIULESCU, G. E., Rev. Chim. (Bucureşti), 41, nr. 5, 1989, p. 432.

Intrat în redacţie: 14.VII.1989

LIVIU ONICIU
MARIA OLEA
VIRGINIA DANCIU

# Determinarea unor parametri optimi ai electroreducerii p,p'-dinitrodibenzilului la p,p'-diaminodibenzil

C.Z.: 547.554:541.138.3

*Se propune elaborarea unui model matematic empiric pentru îmbunătăţirea solubilităţii p,p'-dinitrodibenzilului, în vederea creşterii vitezei globale a reacţiei de electroreducere la p,p'-diaminodibenzil. Pe baza acestui model, folosind criterii şi metode de optimizare, sînt determinaţi parametrii optimi ai reacţiei.*

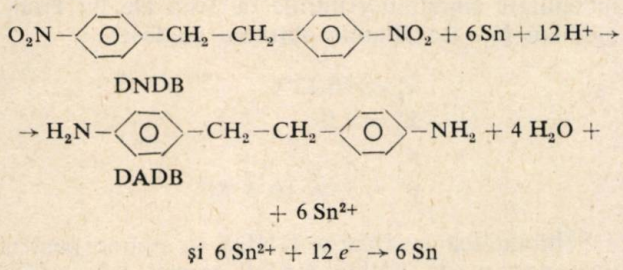
*The elaboration of an empirical mathematical model for the improvement of the solubility of the p,p'-dinitrodibenzyl is proposed with a view to increase the rate of the electroreduction to p,p'-diaminodibenzyl. Starting from this model and from optimization methods and criteria, the optimal parameters of the reaction were determined.*

*Предлагается разработка эмпирической математической модели для улучшения растворимости n, n'-динитродибензила с целью увеличения общей скорости реакции электровосстановления до n,n'-диаминодибензила. На основе этой модели, с использованием критериев и методов оптимизации, установлены оптимальные условия реакции.*

Accentuarea pe plan mondial a dificultăţilor legate de disponibilul de energie şi de poluarea mediului ambiant determină o răspîndire tot mai mare a procedeelor electrochimice de sinteză a combinaţiilor organice, acestea dovedindu-se net superioare metodelor clasice [1—6].

Lipsa datelor de literatură referitoare la electroreducerea *p,p'*-dinitrodibenzilului (DNDB) la *p,p'*-diaminodibenzil (DADB), materie primă de bază utilizată la obţinerea dibenzildiizocianatului necesar în industria poliuretanilor, a determinat luarea în studiu a procedeului.

Rezultatele experimentale obţinute la electroreducerea DNDB, în suspensie hidroalcoolică, la *p*H acid, într-un reactor compartimentat de tip filtru-presă, cu catod de Sn şi anod de Pb, cu recircularea totală externă a electrolitului (fig. 1), au dus la concluzia că procesul este de fapt de electroreducere mediată, cu etapele:



DNDB



DADB

$$+ 6\,Sn^{2+}$$

$$\text{şi } 6\,Sn^{2+} + 12\,e^- \rightarrow 6\,Sn$$

Prof. dr. doc .LIVIU ONICIU şi ing. MARIA OLEA, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. VIRGINIA DANCIU, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică. Colectiv Cluj-Napoca.

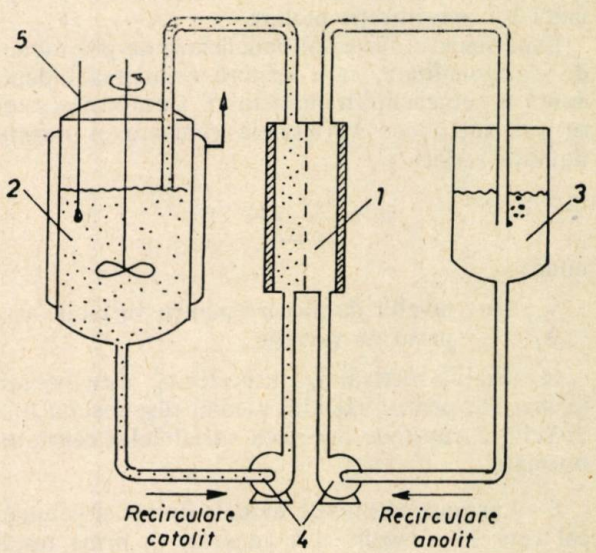



Fig. 1:
*1* — reactor electrochimic compartimentat; *2* — vas tampon catolit termostatat; *3* — vas tampon anolit; *4* — pompe; *5* — termometru.

Procesul de reducere catodică a DNDB constă din patru etape:

— solubilizarea DNDB;
— transferul de masă la catod;
— reducerea DNDB;
— regenerarea staniului elementar.

Valorile energiei de activare determinate experimental au indicat că edv* este solubilizarea DNDB în catolit. S-a constatat că aceasta este influențată atît de natura și temperatura solventului utilizat, cît și de raportul masic DNDB/DADB.

Lucrarea de față își propune elaborarea unui model matematic empiric necesar în determinarea condițiilor de solubilitate maximă a DNDB și a densității de curent optime.

**Determinarea solubilității optime, y ***

Pentru o mai bună eficiență, investigarea efectului parametrilor de reacție amintiți asupra solubilității s-a făcut sistematic, programînd statistic experimentele, prin utilizarea unui program factorial la două nivele, $2^3$ [7].

Pe baza datelor experimentale s-a elaborat un model matematic empiric pentru solubilitatea DNDB. Nivelul de plecare și domeniul de variație admisibil pentru buna desfășurare a reacției, pentru cele trei variabile, a fost:

— temperatura: $x_{0,1} = 40 \pm 20°C$;
— raport masic: $x_{0,2} = 0{,}533 \pm 0{,}467$;
— număr de atomi de carbon ai alcoolului folosit ca solvent:

$$x_{0,3} = 2 \pm 1$$

Acestora le corespunde matricea de planificare a experimentelor dată în tabelul 1 și răspunsul sistemului $\bar{y}$, adică solubilitatea medie a DNDB exprimată în concentrații molare.

Experimentul factorial beneficiază de proprietatea de ortogonalitate, care asigură estimarea independentă a coeficienților modelului. Conform acesteia, se pot introduce variabilele centrate și normate definite astfel:

$$u_i = \frac{x_i - x_{0,i}}{\Delta_i} \quad [7]$$

unde:

$x_{0,i}$ este nivelul de plecare pentru variabila $x_i$;
$\Delta_i$ — pasul de variație.

O variabilă fictivă, $x_0$, respectiv $u_0$, este necesară în matrice pentru calculul mediei răspunsului lui $y$. Tabelul 2 cuprinde matricea variabilelor centrate și normate.

S-au propus mai multe modele liniare și neliniare; cel care s-a dovedit a fi adecvat, în urma testării statistice, a fost de forma:

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{23}x_2x_3$$

Coeficienții modelului s-au determinat [8] conform ecuației:

$$a_j = \frac{1}{\sum u_{ji}^2} \sum u_{ji} \cdot \bar{y}_i \qquad \begin{matrix} i = \overline{1, n} \\ j = \overline{1, m} \end{matrix}$$

unde:

$n$ este numărul experiențelor;
$m$ — numărul variabilelor;

* etapă determinantă de viteză

**Tabelul 1**

MATRICEA DE PLANIFICARE A EXPERIMENTELOR

| Nr. crt. | $x_1$ [°C] | $x_2$ | $x_3$ | $\bar{y}$, mol/l |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 20 | 1 | 1 | $17{,}18 \cdot 10^{-4}$ |
| 2 | 20 | 1 | 3 | $15 \cdot 10^{-4}$ |
| 3 | 60 | 1 | 1 | $20{,}93 \cdot 10^{-4}$ |
| 4 | 60 | 1 | 3 | $35{,}62 \cdot 10^{-4}$ |
| 5 | 20 | 0,066 | 1 | $8{,}12 \cdot 10^{-4}$ |
| 6 | 20 | 0,066 | 3 | $9{,}37 \cdot 10^{-4}$ |
| 7 | 60 | 0,066 | 1 | $19{,}68 \cdot 10^{-4}$ |
| 8 | 60 | 0,066 | 3 | $27{,}18 \cdot 10^{-4}$ |
| 9 | 40 | 0,533 | 2 | $34{,}3 \cdot 10^{-4}$ |
| 10 | 40 | 0,533 | 2 | $32{,}3 \cdot 10^{-4}$ |
| 11 | 40 | 0,533 | 2 | $31{,}6 \cdot 10^{-4}$ |

**Tabelul 2**

MATRICEA VARIABILELOR CENTRATE ȘI NORMATE

| Nr. crt. | $u_0$ | $u_1$ | $u_2$ | $u_3$ | $u_1u_2$ | $u_2u_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | −1 | 1 | −1 | −1 | −1 |
| 2 | 1 | −1 | 1 | 1 | −1 | 1 |
| 3 | 1 | 1 | 1 | −1 | 1 | −1 |
| 4 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 5 | 1 | −1 | −1 | −1 | 1 | 1 |
| 6 | 1 | −1 | −1 | 1 | 1 | −1 |
| 7 | 1 | 1 | −1 | −1 | −1 | 1 |
| 8 | 1 | 1 | −1 | 1 | −1 | −1 |

și forma finală a modelului este:

$$y = -3{,}39 \cdot 10^{-4} + 3{,}71 \cdot 10^{-5}x_1 + 7{,}09 \cdot 10^{-4}x_2 + \\ + 2{,}117 \cdot 10^{-4}x_3 - 6{,}69 \cdot 10^{-6}x_1x_2 + 1 \cdot 10^{-4}x_2x_3$$

Pentru a determina, apoi, solubilitatea maximă, deci optimul funcției $y$ de solubilitate, s-a ales, dintre metodele de urcare-coborîre, metoda de gradient [9] care a prezentat o bună convergență.

Punctul de plecare în explorarea suprafeței de răspuns a fost:

$$x_1^\circ = 60°C$$
$$x_2^\circ = 0{,}066$$
$$x_3^\circ = 1$$
$$y^\circ = 21{,}25 \cdot 10^{-4}\ M$$

Deplasările de la un punct la altul s-au făcut cu pasul $\lambda = 0{,}01$, iar calculul se oprește cînd sînt îndeplinite simultan criteriile de stop ale lui Himmelblau [5]. Rezultatele obținute au fost:

$$x_1^* = 60{,}12°C$$
$$x_2^* = 1{,}9$$
$$x_3^* = 2$$
$$y^* = 33{,}6 \cdot 10^{-4}\ M$$

Solubilitatea maximă a DNDB se obține pentru un raport masic DNDB:DADB corespunzător tocmai limitei de solubilitate a DADB în aceste condiții, fapt confirmat și de rezultatele experimentale obținute la solubilizarea DADB.

Creşterea concentraţiei de DADB peste limita de solubilitate determină scăderea vitezei reacţiei de electroreducere ca urmare a scăderii concentraţiei de DNDB solubilizat.

**Determinarea densităţii de curent optime, $i^*$**

Criteriul de optimizare ales, în vederea determinării unei densităţi optime de curent, a fost costul minim al unităţii de masă a produsului de reacţie.

Cheltuielile care se fac la obţinerea DADB sînt de investiţie şi de operare.

Din categoria celor de investiţie fac parte:

— costul materiei prime, $C_{mp}$;
— costul reactorului, $C_v$;
— costul membranei, $C_m$;
— costul pompelor (sau al agitării), $C_s$,

iar din cele de operare:

— costul aburului (folosit ca agent termic) — în faza de micropilot de laborator se poate neglija;
— costul energiei electrice, necesare electroreducerii, $C_e$.

Deci, costul total pe unitatea de produs va fi dat de suma:

$$C = C_{mp} + C_v + C_s + C_m + C_e$$

$C_{mp}$ şi $C_m$ pot fi considerate constante, deci modelul poate fi simplificat cu aceste constante.

După [11]:

$$C_e = b\ V\ A\ i\ t$$

unde:

$b$ este costul unei unităţi de electricitate, lei/Ws;
$V$ — tensiunea pe reactor, V;
$i$ — densitatea de curent, A/m²;
$A$ — suprafaţa electrozilor, m²;
$t$ — timpul necesar reacţiei, s.

$$C_v = a\ A\ t$$

unde $a$ este investiţia specifică pe unitatea de arie de electrod (bazată pe dobînda şi amortizarea capitalului investit, de-a lungul vieţii reactorului), lei/m² s,

şi

$$C_s = r\ w\ A\ t$$

unde:

$r$ este costul specific al agitării, lei/Ws;
$w$ — puterea consumată pe unitatea de arie de electrod, W/m².

Presupunînd un randament de curent de 100%, cantitatea de electricitate folosită în timpul $t$ este:

$$Q = i\ A\ t, \text{ de unde: } A = \frac{Q}{it} \text{ şi atunci:}$$

$$C = C_e + C_v + C_s = bVAit + aAt + rwAt =$$

$$= bVQ + \frac{aQ}{i} + \frac{rwQ}{i}$$

Apoi,

$$V = V_0 + \frac{iS}{k}$$

unde:

$V_0$ este tensiunea de descompunere, $V$;
$S$ — distanţa interpolară, m;
$k$ — conductivitatea aparentă a soluţiei de electrolit, $\Omega^{-1}m^{-1}$.

Atunci:

$$C = b\left(V_0 + \frac{iS}{k}\right)Q + \frac{aQ}{i} + \frac{rwQ}{i}$$

devine o funcţie doar de densitatea de curent şi de viteza de agitare (prin w). Considerînd viteza de agitare constantă, $i^*$ se poate obţine anulînd derivata lui $C$ în raport cu $i$:

$$\frac{dC}{di} = \frac{QbS}{k} \cdot \frac{Q(a + rw)}{i^2} = 0$$

de unde, $i^* = \sqrt{\dfrac{k(a + rw)}{bS}}$

În conformitate cu [9], $a \cong 1 \cdot 10^{-3}$ lei/m²s
$r \cong 1.10^{-6}$ lei/Ws

apoi: $k = 1{,}3\ \Omega^{-1}m^{-1}$ (determinată experimental),
$b = 1{,}4 \cdot 10^{-7}$ lei/Ws
$S = 7 \cdot 10^{-3}$ m²
$w = 500$ W/m²

Rezultă că $i^* = 1\,410$ A/m² $\cong 140$ mA/cm².

**Concluzii**

Solubilitatea optimă, $y^* = 33{,}6 \cdot 10^{-4}$ M se obţine pentru temperatura de 60,12°C, raport masic 1,9 în etanol, iar densitatea de curent optimă determinată $i^* = 1\,410$ A/m² coincide cu cea determinată experimental.

În lucrare s-au avut în vedere doar unele aspecte ale procesului de electroreducere a *p,p'*-dinitrodibenzilului. Aşa cum s-a precizat, acesta este un proces complex şi pentru elaborarea unui model matematic complet este necesar să se ia în considerare toţi factorii care-l influenţează într-un fel sau altul.

**Bibliografie**


1. SWANN, SH., „Technique of Organic Chemistry", **II**, Interscience Publishers, 1965.
2. RIFI, M. R. şi COVITZ, F., „Introduction in Organic Electrochemistry" Marcel Dekker, Inc., New York, 1970.
3. LUND, H., „Organic Electrochemistry", M. Baiser, New York, 1973.
4. RIFI, M. R., „Technique of Electroorganic Synthesis", V, N. L. Neisey, 1975.
5. KEMULA, W., KRYKOWSKI, I., „Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", XIII, A. J. Bard, New York, 1978.
6. BOCKRIS, J. O'M. şi REDDY, A. K. N., „Modern Electrochemistry" Plenum Press, New York, 1970.
7. MIHAIL, R., „Introducere în strategia experimentării cu aplicaţii din tehnologia chimică", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1977.
8. GLÜCK, A., „Metode matematice în industria chimică. Elemente de optimizare", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1971.
9. SMIGELSCHI, O. şi WOINAROSCHY, A., „Optimizarea proceselor în industria chimică", Ed. Tehnică, Bucureşti 1978.
10. ONICIU, L., „Chimie fizică. Electrochimie", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1977.
11. PICKETT, D., „Electrochemical Reactor Design", Elsevier, Amsterdam, 1977.


Intrat în redacţie: 16.VI.1989

IOAN ANGHELACHE
GEORGE DAN POPA
CEZAR AMIRA

# Posibilităţi de utilizare a uleiurilor şi a monoesterilor organici de origine vegetală în calitate de combustibili diesel

C.Z.: 662.756.3

*Sînt prezentate cercetările efectuate în vederea stabilirii posibilităţii de utilizare a uleiurilor vegetale şi a derivaţilor lor de tip esteri, în calitate de substituenţi ai motorinelor auto.*

*The studies done in order to establish the possibilities of using the vegetal oils and their ester type derivatives as substituents of motor gas oil are presented.*

*Описаны исследования проведенные с целью установления возможности использования растительных масел и их производных типа сложных эфиров в качестве заменителей дизельных топлив.*

Cercetările privind posibilitatea de utilizare a uleiurilor vegetale şi a derivaţilor acestora pentru alimentarea motoarelor diesel se încadrează în preocupările actuale vizînd obţinerea de noi tipuri de combustibili din surse nepetroliere [1—4].

În vederea valorificării uleiurilor vegetale drept combustibil diesel, pe plan mondial, au fost abordate următoarele linii de cercetare:

— folosirea uleiurilor vegetale ca atare;

— utilizarea monoesterilor, obţinuţi prin transesterificarea uleiurilor vegetale, direct sau în amestec cu motorina;

— conversia uleiurilor vegetale în hidrocarburi prin procese de descompunere termică, de cracare catalitică, de hidroliză a uleiurilor urmată de decarboxilarea acizilor graşi corespunzători, procese de saponificare şi descompunere termică a sărurilor acizilor rezultaţi [3, 4].

Dintre variantele enumerate, un interes deosebit îl prezintă utilizarea uleiurilor vegetale ca atare şi a derivaţilor lor de tip monoesteri, din următoarele considerente:

— reprezintă a nouă cale de economisire a combustibililor clasici de origine petrolieră şi de acoperire a necesarului de motorine al ţărilor care nu dispun de petrol şi devize convertibile, dar care produc uleiuri vegetale (consumul mediu de motorină este de 10 l/locuitor/an în ţările în curs de dezvoltare şi de peste 500 l/locuitor/an în ţările industrializate) [1, 2, 4].;

— uleiurile vegetale, derivaţii de tipul monoesteri şi amestecurile de motorine + monoesteri sînt compatibile pentru alimentarea motoarelor ce echipează vehiculele actuale;

— amestecurile de motorine + monoesteri nu pun probleme de separare şi prezintă în general, proprietăţi fizico-chimice asemănătoare cu cele ale motorinei de bază;

— alimentarea motoarelor diesel cu monoesteri sau amestecuri de motorine + monoesteri permite reducerea poluării atmosferei prin scăderea concentraţiilor de oxid de carbon şi de fum din gazele emise.

Determinările experimentale realizate în colaborare, la Institutul de Petrol şi Gaze Ploieşti şi la ICITPR — Ploieşti, au ca obiectiv studiul posibilităţii de utilizare a uleiurilor şi a esterilor organici de origine vegetală drept componenţi pentru combustibili diesel.

## I. Uleiurile vegetale — combustibili diesel

În cazul ţărilor care dispun de uleiuri vegetale, utilizarea acestora drept carburanţi ca atare sau sub formă de derivaţi poate constitui o sursă care permite acoperirea parţială a necesarului de combustibili.

Uleiurile şi grăsimile vegetale şi animale sînt triesteri ai glicerinei cu acizi monocarboxilici cu număr par de atomi de carbon, de obicei $C_{12}$—$C_{18}$, şi care pot conţine una sau mai multe duble legături, în funcţie de materiile prime din care se extrag. Cele mai multe uleiuri conţin predominant doi sau trei acizi (acizi principali), ceilalţi acizi fiind în proporţie mică (acizi secundari). În tabelul 1 se prezintă compoziţiile medii ale cîtorva uleiuri şi grăsimi vegetale şi animale.

Conf. dr. ing. IOAN ANGHELACHE, Institutul de Petrol şi Gaze — Ploieşti. Facultatea de Tehnologie Petrolieră.
Ing. GEORGE DAN POPA şi ing. CEZAR AMIRA, Institutul de Cercetări Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Rafinării — Ploieşti.

**Tabelul 1**

COMPOZIȚIA CÎTORVA ULEIURI ȘI GRĂSIMI VEGETALE ȘI ANIMALE

| Ulei (R) Duble legături | $C_4$ | $C_6$ | $C_8$ | $C_{10}$ | $C_{12}$ | $C_{14}$ | $C_{16}$ | $C_{18}$ | $C_{20}$ | $C_{22}$ | $C_{24}$ | $^{7}C_{16}$ | $^{9}C_{18}$ | $^{9}C_{20}$ | $^{9}C_{22}$ | $^{6,9}C_{18'}$ | $^{3,6,9}C_{18}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 0 | 8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 |
| Cocos | — | 1,2 | 9,7 | 6,3 | 45,5 | 18,2 | 8,7 | 1,8 | — | — | — | — | 6,9 | — | — | 1,8 | — |
| Palmier | — | — | 4,8 | 3,8 | 48,5 | 16,5 | 7,7 | 2,3 | — | — | — | — | 15,5 | — | — | 2,3 | — |
| Cacao | — | — | — | — | — | 0,1 | 27,0 | 33,0 | 1,0 | — | — | 0,4 | 35,0 | — | — | 3,6 | — |
| Măsline | — | — | — | — | — | — | 11,5 | 2,8 | 0,5 | — | — | 0,8 | 75,0 | — | — | 8,5 | 0,8 |
| Arahide | — | — | — | — | — | 0,3 | 9,6 | 3,7 | 1,8 | 3,5 | 1,6 | 0,1 | 54,0 | — | — | 22,0 | 1,4 |
| Rapiță | — | — | — | — | — | 0,1 | 4,6 | 1,6 | 0,8 | 0,6 | — | 0,2 | 15,5 | 10,0 | 43,5 | 13,5 | 8,5 |
| Bumbac | — | — | — | — | — | 0,8 | 23,1 | 2,2 | 0,3 | — | — | 0,6 | 17,4 | — | — | 54,0 | 0,2 |
| Porumb | — | — | — | — | — | — | 12,0 | 2,1 | 0,6 | — | — | 0,2 | 30,0 | — | — | 54,0 | 1,5 |
| Floarea-soarelui | — | — | — | — | — | — | 6,5 | 3,8 | 0,6 | 0,8 | — | 0,1 | 28,0 | — | — | 59,5 | 0,3 |
| Soia | — | — | — | — | — | 0,1 | 10,5 | 3,9 | 0,7 | 0,4 | — | 0,1 | 22,0 | — | — | 54,0 | 9,0 |
| Nucă | — | — | — | — | — | — | 7,3 | 1,8 | — | — | — | 0,2 | 17,6 | — | — | 57,0 | 15,1 |
| In | — | — | — | — | — | — | 5,0 | 3,5 | 0,2 | — | — | 0,1 | 13,0 | — | 0,2 | 17,5 | 60,7 |
| Unt | 3,0 | 1,5 | 2,5 | 3,5 | 11,5 | 26,0 | 11,0 | 1,0 | — | — | — | 5,0 | 28,0 | — | — | 2,5 | 2,0 |
| Seu | — | — | — | 0,2 | 4,0 | 32,0 | 22,0 | 0,5 | — | — | — | 3,5 | 38,0 | — | — | 1,6 | 0,4 |
| Untură | — | — | — | — | 0,5 | 28,0 | 11,0 | — | — | — | — | 3,0 | 45,0 | — | — | 8,5 | 0,7 |

În funcție de compoziția și de caracteristicile fizico-chimice ale acestora, se disting următoarele tipuri de uleiuri: *uleiuri de tip lauric*, care conțin în principal resturi ale acizilor lauric ($C_{12}$) și miristic ($C_{14}$). Sînt, în general, uleiuri relativ saturate, cu indice de iod cuprins între 5 și 30; *uleiuri de tip palmitic* sînt uleiuri saturate care au resturi corespunzătoare acidului palmitic ($C_{15}$); *uleiuri sau grăsimi de tip stearic* ($C_{18}$) care conțin predominant acidul stearic; *uleiuri de tip oleic*. Sînt cele mai răspîndite uleiuri. Se găsesc în stare lichidă, au indice de iod cuprins între 80 și 100 și se extrag din floarea-soarelui, soia, măsline, arahide, susan etc. Pot să conțină și acid linoleic, precum și cantități mici de acid linolenic; *uleiuri de tip linoleic*. Sînt, în general, uleiuri sicative, cu un conținut ridicat de acid linoleic și valori ale indicilor de iod $> 100$; *uleiuri nesaturate*, care conțin acizi nesaturați cu un număr mai mare de $C_{18}$ atomi de carbon.

În afara structurilor clasice de tip trigliceride, uleiurile vegetale pot să conțină și o serie de alți produși secundari, ca, de exemplu: monogliceride, digliceride, acizi liberi, produși peroxidici, fosfolipide (surse de gume), carotene și xantofile (ușor polimerizabile), tocoferoli (antioxidanți naturali), steroli liberi sau esterificați, alcooli terpenici, urme de apă, produși minerali. Prezența unor astfel de compuși va influența, desigur, asupra modului de comportare a uleiurilor în motoare.

Problema utilizării uleiurilor vegetale în calitate de combustibili auto este condiționată de disponibilități și de costurile acestora, dar și de proprietățile lor fizico-chimice. În tabelul 2 se prezintă prețurile cîtorva tipuri de uleiuri vegetale și grăsimi, precum și producțiile estimative care se obțin într-o serie de țări din Africa și Asia.

1. *Proprietăți fizice ale uleiurilor vegetale, comparativ cu cele ale motorinei*

Motoarele cu aprindere prin compresie (MAC) care echipează autovehiculele rutiere moderne, au în general, turații ridicate ($n > 2\,000$ rot/min) și sînt alimentate cu combustibili de tip motorine. Principalele cerințe impuse combustibililor diesel de origine petrolieră sînt redate în tabelul 3.

**Tabelul 2**

COSTUL UNOR ULEIURI VEGETALE ȘI GRĂSIMI ȘI PRODUCȚIILE ESTIMATIVE (LA NIVELUL ANULUI 1988)

| Denumirea uleiului (grăsime) | Cost, $/t | Producție, mil. t |
|---|---|---|
| Arahide | 502 | 3,6 |
| Rapiță | 311 | 7 |
| Cocos | 482 | 3,3 |
| Bumbac | 490 | 3,8 |
| In | 331 | 0,67 |
| Palmier | 353 | 11,2 |
| Ricin | 985 | 0,39 |
| Soia | 346 | 15,4 |
| Foarea soarelui | 356 | 7,7 |
| Unt | — | 6,6 |
| Untură | — | 6,8 |

Pentru a se evalua posibilitatea de utilizare a uleiurilor vegetale și a derivaților lor în calitate de substituenți ai motorinei, trebuie luate în considerare următoarele caracteristici principale: intervalul de distilare, viscozitatea, indicele cetanic, comportarea la rece, puterea calorifică volumică, stabilitatea în cursul stocării.

Proprietățile fizico-chimice ale unor uleiuri vegetale sînt redate în tabelul 4. În același tabel sînt prezentate comparativ și proprietățile unei motorine de bază.

Intervalul de distilare. Condiționează posibilitatea de vaporizare a combustibilului și arderea completă a acestuia în motor. Pentru motoarele diesel rapide se folosesc combustibili cu temperaturi de distilare ($T_{10\%}$, $T_{50\%}$ și $T_{90\%}$) care favorizează pornirea ușoară a motorului ($T_{10\%}$ și $T_{50\%}$), economicitatea, eliminarea depunerilor și a fumului ($T_{50\%}$ și $T_{90\%}$), funcționarea silențioasă ($T_{10\%}$ și $T_{50\%}$). Pornirea motoarelor cu aprindere prin compresie (MAC) este determinată în mare măsură de $T_{50\%}$ a combustibilului.

**Tabelul 3**

CERINȚE CALITATIVE IMPUSE COMBUSTIBILILOR DIESEL DESTINAȚI ALIMENTĂRII MOTOARELOR DE TRACȚIUNE

| Cerințe calitative | Parametrii și specificațiile calitative ale combustibililor diesel destinați alimentării motoarelor auto |
|---|---|
| Realizarea unui amestec omogen combustibil-aer, în diferite condiții de injecție, arderea cît mai completă și eficientă, precum și funcționarea uniformă a MAC. | *Formarea amestecului omogen combustibil-aer* este posibilă cînd: viscozitatea, densitatea, tensiunea superficială, compoziția fracționată și presiunea de vapori a combustibilului au valori optime.<br>— *Arderea completă și funcționarea uniformă în MAC* este asigurată de: puterea calorică mare; cifră cetanică și întîrzierea la autoaprindere optime; tendința minimă de formare a calaminei și a altor depuneri în zonele calde ale motorului. |
| Transportul, păstrarea și alimentarea cu combustibili prin sistemul de alimentare al MAC, pentru diverse condiții climatice de lucru, în condiții optime. | — Temperaturi minime de congelare și tulburare a combustibilului diesel: variația liniară (pantă mică) a viscozității combustibilului cu temperatura; pompabilitate bună a combustibilului la temperaturi joase; stabilitate în timp a proprietăților de exploatare; puritate fizică; corosivitate, toxicitate și depuneri minime; inflamabilitate redusă. |
| Eficiență economică a producției combustibilului diesel. | — Cost minim și disponibilitate din resurse accesibile ale combustibilului diesel consum în condiții reale de exploatare pentru un sistem de mentenență optim. |

**Tabelul 4**

PROPRIETĂȚI FIZICE ALE UNOR ULEIURI VEGETALE COMPARATIV CU MOTORINA DE BAZĂ

| Proprietăți fizice | Uleiuri vegetale | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | palmier | arahide | Babasu | soia | motorină* |
| Punct de tulburare, (°C) | 31 | 19,0 | 26 | 13 | <0 |
| Viscozitate la 37,8°, cSt | 36,8 | 41,2 | 30,3 | 36,3 | 2,0—4,3 |
| Indice cetanic | 38—40 | 39—41 | 38 | 36—39 | 40—45 |
| Carbon Conradson, % gr. max. | 0,54 | 0,49 | 0,28 | 0,54 | 0,35 |
| Temper. distilare, °C (90% vol. distilat) | 359 | 349 | 349 | 370 | 338 |
| Punct de inflamabilitate, PM, °C min. | 326 | 332 | 334 | 333 | 55—60 |
| Conținut în apă, % vol. max. | 0,1 | 0,05 | 0,20 | 0,05 | 0,05 |
| Sedimente, % gr. max. | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 0,05 |
| Cenușă, % gr. max. | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Sulf, % gr. max. | 0,03 | 0,01 | 0,02 | 0,02 | 0,05 |
| PCS, kcal/kg | 8 946 | 9 458 | 9 049 | 9 421 | 10 950 |
| PCI, kcal/kg | 8 352 | 8 844 | 8 435 | 8 812 | 10 298 |
| Indice neutralizare, mg — KOH/g | 0,28 | 0,29 | 6,31 | 0,16 | 0,05 |

* Norme ASTM 975—02

În cazul motorinelor românești, în concordanță cu cerințele formării amestecului carburant de calitate, economicității și nepoluării, sînt impuse condiții riguroase pentru procentul de fracțiune care distilă pînă la 300°C (48—55%) și, respectiv, la 350°C (85—90%). Comparativ cu motorina, intervalul de distilare a uleiurilor vegetale, în special în cazul uleiurilor care conțin procente ridicate de acizi liberi, este mult mai mare. Ca urmare, la alimentarea motoarelor cu uleiuri, acestea determină combustii incomplete, cu formare de depuneri.

Viscozitatea. Influențează alimentarea motorului și gradul de pulverizare a combustibilului în camera de ardere. Creșterea viscozității defavorizează pulverizarea și arderea combustibilului în motor. Un combustibil prea vîscos va înrăutăți formarea amestecului carburant, deoarece picăturile, fiind mari și penetrante, vor ajunge pe peretele opus al injectorului. Suprafața de contact fiind mai rece, va determina întreruperea lanțului reacțiilor de combustie. Din această cauză se formează fumul alb, cu miros înțepător (datorită produselor de combustie incompletă: aldehide și acizi). În schimb, pentru combustibili cu viscozitate mică, care favorizează o pulverizare fină, viteza și masa picăturilor fiind mai reduse, penetrația jetului în aerul dens este insuficientă. Se formează fumul negru, caracteristic lipsei de oxigen (arderea se realizează cu exces de combustibil). Viscozitatea, la rîndul ei, este influențată de presiunea de injecție, de temperatura din cilindru și de proprietățile combustibilului (compoziție, densitate, tensiune superficială). Din acest punct de vedere, uleiurile vegetale au viscozități de circa 10 ori mai mari decît motorina (tabelul 4).

Pornirea ușoară a motorului diesel depinde, printre altele de: viscozitate, calitatea de autoaprindere (CC), precum și de temperatura de tulburare și de congelare a combustibilului.

Cifra cetanică (CC) Exprimă calitățile la autoaprindere ale combustiblilor auto în camera de combustie. Pentru motorinele auto, domeniul optim al cifrei cetanice este cuprins între 40 și 50. În condiții de climă temperată, corespunzătoare țării noastre, cifrele cetanice ale motorinelor au valori de 40—45 și indici diesel (ID) de 45—53. Comparativ cu motorina, uleiurile vegetale au valori ale indicilor cetanici relativ mai mici (30—40), în

funcție de tipul uleiului și de structura chimică a radicalilor organici care intervin în compoziția acestora.

Puterea calorifică. Este o caracteristică importantă pentru un combustibil. Aceasta permite să se prevadă puterea maximă ce se poate atinge pentru un motor, la un reglaj volumetric dat al pompei de injecție. Pentru uleiuri vegetale, valoarea medie a puterii calorifice inferioare (PCI) este de 9 000 kcal/kg, comparativ cu 10 500 kcal/kg, în cazul motorinei (tabelul 4).

Comportarea la temperaturi joase. Datorită punctelor de tulburare, de solidificare și a temperaturilor limită de filtrare relativ ridicate, uleiurile vegetale creează o serie de dificultăți în cadrul sistemelor de alimentare ale motoarelor diesel. În cazul unor uleiuri vegetale, punctele de tulburare variază între +13°C (pentru uleiul de soia) și +31°C (pentru uleiul de palmier) (tabelul 4).

Uleiurile cu puncte de tulburare ridicate (avînd viscozități mari), vor favoriza scăderea debitului pompei de injecție și înfundarea frecventă a conductelor și a filtrelor (motorinele pentru sezonul de iarnă au temperatura limită de filtrare de — 22°C și 0°C, pentru sezonul de vară).

Punctele de congelare ale uleiurilor vegetale au putut fi scăzute prin utilizarea de aditivi anticongelanți.

Un inconvenient important îl constituie și procentul ridicat de sedimente, care, așa cum se poate remarca din tabelul 4, poate ajunge în cazul uleiurilor brute pînă la 2%. Este de menționat că procentul de impurități din motorina de bază nu depășește 0,05% (tabelul 4).

Stabilitatea la stocare a uleiurilor vegetale este esențială pentru utilizarea acestora în calitate de combustibili auto.

Din acest punct de vedere, uleiurile vegetale au o stabilitate relativ redusă, putîndu-se hidroliza, oxida, polimeriza, cu formare de depuneri cu o compoziție chimică complexă.

O atenuare a fenomenului de hidroliză și de formare a gumelor s-a realizat prin folosirea de aditivi, care s-au dovedit eficienți în protejarea uleiurilor vegetale la stocare.

2. *Comportarea uleiurilor vegetale în motoare*

Studiile efectuate pe motoare pe stand și în exploatare au arătat că uleiurile vegetale pot fi utilizate, fără dificultăți de nerezolvat, la alimentarea motoarelor cu aprindere prin comprimare, funcționînd la turații mai mici de 1 000 rot/min [8, 9]. Un număr de probleme au fost rezolvate prin utilizarea, la demararea vehiculelor, a motorinei. Uzura pieselor automobilelor este considerabilă. De exemplu, după un parcurs de 3 000 km, vehiculele prezintă uzuri care astăzi nu sînt acceptate [3].

Cercetări recente, efectuate prin utilizarea de uleiuri de soia și de uleiuri de bumbac, arahide, cocos, susan, floarea-soarelui, in, rapiță, palmier etc., au arătat că la funcționarea motoarelor cu asemenea uleiuri apar o serie de dificultăți. Dintre inconvenientele evidențiate, se pot menționa: formarea unor depuneri consistente pe injectoare; uzura pieselor metalice; gelificarea uleiurilor în carter; prezența abundentă a fumului; consumuri de combustibili mai ridicate.

În scopul eliminării dificultăților enumerate, care apar la utilizarea uleiurilor vegetale ca atare, au fost cercetate o serie de variante de conversie a uleiurilor în hidrocarburi sau în derivați de tipul monoesterilor [1, 4].

Din punct de vedere economic, se consideră că varianta bazată pe conversia uleiurilor vegetale în monoesteri este avantajoasă.

În cadrul părții experimentale a lucrării au fost sintetizați și testați monoesteri de origine vegetală în calitate de componenți pentru combustibili diesel

## II. Posibilități de utilizare a monoesterilor de origine vegetală drept combustibili diesel

Pentru eliminarea dificultăților care apar la utilizarea uleiurilor vegetale în calitate de combustibili diesel, o variantă de interes actual o reprezintă folosirea monoesterilor obținuți prin transesterificare cu alcooli inferiori.

1. *Sinteza unor monoesteri de origine vegetală*

În cadrul părții experimentale a lucrării, într-o primă etapă, s-au sintetizat monoesteri prin transesterificarea uleiurilor vegetale de soia și floarea-soarelui, cu alcooli de tipul: metilic, etilic, butilic.

Structura și compoziția medie a unui ulei vegetal de tip soia sînt redate în tabelul 5, de unde reiese

**Tabelul 5**

STRUCTURA ȘI COMPOZIȚIA MEDIE ALE UNUI ULEI DE SOIA

| Structura | Compoziție | % molar | % gr. |
|---|---|---|---|
| $CH_2-O-COR_1$ | Glicerină | 0,2 | 0,03 |
| \| | Monogliceride | 3,0 | 1,50 |
| $CH-O-COR_2$ | Digliceride 1,2 | 7,0 | 5,60 |
| \| | Digliceride 1,3 | 6,5 | 5,40 |
| $CH_2-O-COR_3$ | Trigliceride | 71,5 | 84,50 |
| | Acizi liberi | 11,8 | 3,0 |

că uleiul de soia are o structură corespunzătoare unei trigliceride (în procent de ≈ 85%), restul fiind monoși digliceride, precum și acizi grași. O structură asemănătoare prezintă și uleiul de floarea-soarelui.

Reacția care permite obținerea monoesterilor prin transesterificarea uleiurilor cu metanol este următoarea:

$$\underset{\text{Ulei vegetal (Gliceridă)}}{\begin{array}{l}CH_2-OCOR\\ |\\ CH-OCOR\\ |\\ CH_2-COOR\end{array}} + \underset{\text{Metanol}}{Me-OH} \xrightarrow[\text{(mediu bazic)}]{\text{transesterificare}} 3\,\underset{\text{Esteri}}{R-COOCH_3} + \underset{\text{Glicerină}}{\begin{array}{l}CH_2-CH-CH_2\\ |\quad |\quad |\\ OH\quad OH\quad OH\end{array}}$$

În conformitate cu stoichiometria reacției, dintr-o tonă de gliceridă și 0,1 t metanol poate rezulta 1 t esteri metilici și 0,1 t glicerină.

Schema de principiu a procedeului de transesterificare aplicată în laborator pentru obținerea monoesterilor este redată în figura 1. Pentru realizarea transesterificării, s-au folosit: metanol, etanol și butanol de puritate analitică.

Reacția de transesterificare s-a realizat în cataliză bazică, la temperatura de 50—65°C, conversia în esteri fiind de circa 95%, după un timp de reacție de o oră.

2. *Proprietăți fizice ale monoesterilor*

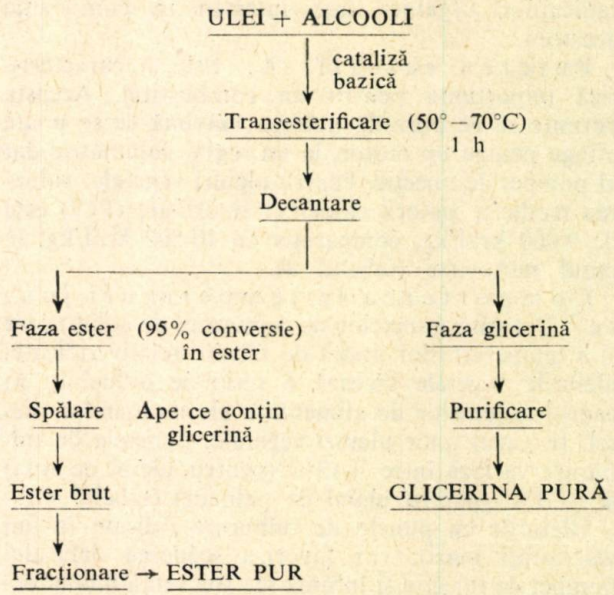
În raport cu uleiurile vegetale, monoesterii obținuți prin transesterificarea uleiurilor cu alcooli inferiori prezintă proprietăți fizico-chimice diferite (tabelul 6).

Marele avantaj al monoesterilor, comparativ cu uleiurile, îl constituie faptul că aceștia au viscozități și temperaturi de filtrabilitate mult mai reduse. Monoesterii metilici obținuți astfel din uleiul de floarea-soarelui au o viscozitate (la 40°C) de 4,96 cSt, față de 35,9 cSt pentru uleiul de floarea-soarelui. Viscozitatea esterilor rămîne, totuși, aproximativ dublă față de cea a motorinei (2,2 cSt).

Comparativ cu uleiurile vegetale, masele moleculare ale monoesterilor sînt de circa trei ori mai mici. Indicii de iod și de saponificare prezintă, însă, valori asemănătoare cu cele ale uleiurilor vegetale.

Temperaturile de distilare ale monoesterilor pentru 50% ($t_{50\%}$) și, respectiv, 90% ($t_{90\%}$) sînt relativ apropiate, ceea ce indică o alură deosebită a caracteristicilor de distilare față de motorină. Ca urmare, volatilitățile esterilor sînt mai reduse comparativ cu motorina. În același timp, punctele de tulburare și de picurare sînt mai ridicate decît cele ale motorinei de referință. Aceste caracteristici fac ca esterii să fie mai susceptibili, în cazul exploatării la temperaturi scăzute, comparativ cu motorina de referință. Un alt inconvenient îl constituie conținutul de gume actuale, care rezultă prin oxidarea catenelor nesaturate ale monoesterilor corespunzători acizilor grași nesaturați. Gumele formate pot determina înfundarea filtrelor de combustibil, și chiar griparea echipamentului de injecție. Avînd în vedere tendința de formare a gumelor, esterii ca atare sau chiar

SCHEMA DE PRINCIPIU A PROCEDEULUI DE OBȚINERE A MONOESTERILOR DIN ULEIURI VEGETALE




aditivați, nu vor putea fi depozitați pe termen lung.

Referitor la puterea calorifică masică superioară (PCS) a esterilor, valorile sînt cu circa 12% mai mici decît în cazul motorinei.

Avînd în vedere că densitatea esterilor este mai mare comparativ cu densitatea motorinelor, puterea calorifică volumetrică superioară a esterilor va fi cu numai 8% mai mică.

Din examinarea tabelului 6, rezultă că esterii menționați au proprietăți favorabile de autoaprindere, reflectate prin cifre cetanice ridcate. Cercetările efectuate au relevat o serie de aspecte interesante legate de comportarea la autoaprindere a uleiurilor vegetale și a monoesterilor corespunzători [8, 9].

Astfel, uleiul de floarea-soarelui are o întîrziere la autoaprindere care prezintă o variație diferită cu temperatura, comparativ cu hidrocarburile folosite drept combustibili de referință la determinarea cifrei cetanice. Întîrzierea la autoaprindere este de 2,4 m/s la circa 940 K, valoare care este egală în aceste

**Tabelul 6**

CARACTERISTICI ALE UNOR MONOESTERI ȘI A ULEIURILOR VEGETALE, COMPARATIV CU CELE ALE MOTORINEI

| Proprietatea | Ulei de floarea-soarelui | Ester etilic din ulei de floarea-soarelui | Ester metilic din ulei de soia | Ester etilic din ulei de soia | Ester butilic din ulei de soia | Motorină |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Densitatea, kg/dm³, la 15°C | 0,921 | 0,887 | 0,884 | 0,881 | 0,887 | 0,825—0,870 |
| Distilarea: $t_{50}$%, °C | 388 | 368 | 336 | 336 | 352 | 258 |
| $t_{90}$%, °C | — | 372 | 342 | 344 | 364 | 296 |
| Punct de tulburare, °C | — | — | 2 | 1 | —3 | —19 |
| Punct de picurare, °C | —11 | —5 | —1 | —4 | —7 | —23 |
| Viscozitate la 40°C, cSt | 33,93 | 4,96 | 4,08 | 4,41 | 5,24 | 2,39 |
| Tensiune superficială, dyne/m² | 31,76 | 30,22 | — | — | — | 28,44 |
| Puterea calorifică superioară | | | | | | |
| kJ/kg | 39 490 | 39 765 | 39 800 | 40 000 | 40 000 | 45 200 |
| kJ/l | — | — | 34 600 | 35 200 | 35 600 | 38 300 |
| Cifra cetanică | 35,8 | 59,9 | 46,2 | 48,2 | 51,7 | 45,8 |
| Punct de inflamabilitate, °C | | | 171 | 174 | 185 | 92 |
| Gume actuale, cg/l | | | 16 400 | 19 200 | 17 900 | 6,6 |
| Sulf, % (grav.) | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,25 |

condiții cu aceea a unui amestec-etalon cu cifră cetanică 35,8. La temperaturi inferioare, întîrzierea la autoaprindere devine mai mare decît a amestecului cu cifră cetanică 35,8, iar la temperaturi superioare, devine mai mică decît a unui amestec cu cifră cetanică superioară. Astfel, la circa 1 100 K, întîrzierea la autoaprindere va avea aceeași valoare cu aceea corespunzătoare unui amestec cu cifră cetanică 100.

Drept urmare, la temperaturi scăzute, motorul alimentat cu ulei de floarea-soarelui va porni mult mai greu decît în cazul alimentării cu un amestec de hidrocarburi cu cifră cetanică 35. Pe de altă parte, în condiții de funcționare a motorului la cald, uleiul de floarea-soarelui se va comporta ca un combustibil cu cifră cetanică mai ridicată.

În schimb, monoesterii obținuți prin transesterificarea uleiului de floarea-soarelui au o întîrziere la autoaprindere cu aceeași variație față de temperatură ca și combustibilii-etalon cu cifră cetanică 59,9, în zona temperaturilor inferioare valorii de 940 K. La temperaturi mai mari, întîrzierea la autoaprindere se situează sub nivelul corespunzător amestecului de etaloane cu cifră cetanică 100. În consecință, monoesterul se va comporta în toate condițiile de pornire a motorului asemănător unui combustibil convențional, cu cifra cetanică de aproximativ 60 unități. Diferențele de comportare la autoaprindere între uleiul de floarea-soarelui și monoesterul respectiv sînt determinate, în primul rînd, de proprietățile fizice deosebite.

3. *Comportarea monoesterilor de origine vegetală în motor*

Studii recente privind comportarea monoesterilor în motoare alimentate cu esterii metilici și etilici obținuți din floarea-soarelui (în Africa de Sud) cu esteri metilici și etilici obținuți din ulei de coprah (în Filipine, Brazilia), precum și cercetările efectuate de Institutul Francez de Petrol cu monoesteri diverși au indicat faptul că aceștia se comportă, în condiții de banc, ca buni substituenți ai motorinei [4—7].

Încercările efectuate pe un stand de probă dotat cu un MAC supraalimentat cu injecție directă, de 70 kW la 2 500 rot./min., au arătat că, în general, esterii asigură performanțe foarte apropiate de cele obținute cu motorină. Scăderea cu numai 2—4% a puterii, la o poziție constantă a cremalierei pompei de injecție, arată că efectul datorat puterii calorifice inferioare mai reduse a esterilor este parțial compensat de efectul combinat al densității mai mari a acestora și a reducerii scăpărilor de combustibili la pompă și injectoare (datorită viscozității ridicate).

În același timp, a reieșit că nivelul emisiilor poluante a prezentat diferențe, concentrația de hidrocarburi din gazele de evacuare fiind cu circa 30% mai redusă. Fumul, la regimul de plină sarcină, a fost mai puțin vizibil pentru metil și etilesterul obținut din uleiul de soia, față de nivelul constatat pentru motorină.

Măsurătorile pieselor principalelor cupluri de frecare ale motorului ce a funcționat timp de 200 h cu metil sau etilesteri obținuți din ulei de soia nu au evidențiat uzuri anormale ale acestora.

Pe baza experimentărilor preliminare a rezultat că monoesterul metilic de ulei de floarea-soarelui și etilesterul de soia sînt cei mai promițători combustibili din punctul de vedere al utilizării lor în MAC. Factorul determinant care condiționează extinderea lor drept combustibili diesel rămîne, însă, posibilitatea obținerii la un cost suficient de scăzut, legat în bună parte și de tehnologia aplicată la transesterificarea uleiurilor.

Este de subliniat că testele realizate la această etapă privind comportarea în motoare a monoesterilor organici de origine vegetală, nu sînt suficient de edificatoare.

4. *Posibilități de utilizare a monoesterilor de origine vegetală drept componenți pentru combustibili diesel*

În cadrul determinărilor efectuate la această etapă s-a testat posibilitatea de utilizare a esterilor metilici (sintetizați prin transesterificarea uleiului de soia cu metanol), în calitate de componenți pentru motorine auto.

În acest scop s-a elaborat un număr de rețete de combustibili de tipul motorine + esteri metilici (adăugați în procente de 10—30% volume). Caracteristicile fizico-chimice ale motorinei de bază, precum și ale combustibililor de tip motorine + esteri metilici sînt prezentate în tabelul 7.

După cum se poate remarca din tabelul 7, proprietățile fizico-chimice ale combustibililor enumerați nu se modifică notabil comparativ cu cele ale motorinei de bază.

Se remarcă, însă, o ușoară scădere a puterii calorifice, în funcție de concentrația de esteri din motorina de bază.

Performanțele combustibililor elaborați s-au testat la ICITPR pe un motor monocilindric cu aprindere prin comprimare cu cameră de turbulență (Petter AV-1), cu caracteristicile constructiv funcționale menționate în tabelul 8.

**Tabelul 8**

CARACTERISTICI CONSTRUCTIV-FUNCȚIONALE ALE MOTORULUI PETTER AV—1

| Caracteristici | |
|---|---|
| Alezaj, mm | 80 |
| Cursă, mm | 110 |
| Capacitate cilindrică, $dm^3$ | 0,55 |
| Turație, rot./min. | 1500,07 |
| Putere, kW | 3,67 |
| Raport comprimare | 19/1 |

Experimentările realizate pe motorul monocilindric Petter AV-1, în condiții de turație constantă și sarcină variabilă, au urmărit într-o primă etapă stabilirea modului de comportare a motorului și consumul specific de combustibil la alimentarea acestuia cu amestecuri de motorine + esteri (10—30% vol.).

Pentru concentrații de pînă la 30% monoesteri în motorina de bază, s-a constatat că funcționarea motorului a fost normală. Odată cu mărirea pro-

**Tabelul 7**

CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ALE MOTORINEI ŞI ALE COMBUSTIBILILOR DE TIPUL MOTORINĂ + ESTER (10—30%)

| Caracteristici | Motorină | Motorină + ester, % vol | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 10 | 15 | 20 | 30 |
| – *Distilare* | | | | | |
| – pînă la 300°C, % vol | 79 | 78 | 79 | 82 | 83 |
| – pînă la 350°C, % vol | 92 | 92 | 92 | 94 | 95 |
| – final, °C | 361 | | | | |
| – Densitate, kg/dm³ | 0,8368 | – | – | – | – |
| – Culoare Union | 4 | 4 | 3,5 | 3,5 | 3,5 |
| – Viscozitate la 20°C, cSt | 3,4 | 3,4 | 3,5 | 3,5 | 3,6 |
| – Putere calorifică super., kcal/kg | 10 950 | 10 800 | 10 809 | 10 650 | 10 508 |
| – Sulf total, % | 0,2 | 0,18 | 0,15 | 0,15 | 0,14 |
| – Apă, % | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| – Coroziune pe lama de cupru | 1a | 1a | 1a | 1a | 1a |

centului de ester, a rezultat o uşoară creştere a consumului specific de combustibil, aşa cum rezultă şi din tabelul 9.

**Tabelul 9**

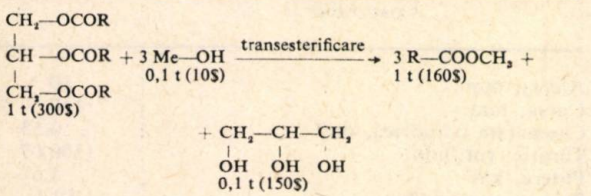
CREŞTEREA PROCENTUALĂ A CONSUMULUI SPECIFIC DE COMBUSTIBIL LA FUNCŢIONAREA MOTORULUI PETTER AV—1 CU COMBUSTIBILI DE TIPUL MOTORINĂ + ESTER, COMPARATIV CU MOTORINA DE BAZĂ

| Regim funcţional motor (turaţia: 1500 rot/min) | Motorină + Ester | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 10% ester | 15% ester | 20% ester | 30% ester |
| Putere: 2,21 kW | 1,5 | 2,5 | 3,1 | 3,4 |
| Putere: 2,94 kW | 2,0 | 3,2 | 4,1 | 4,4 |
| Putere: 3,67 kW | 2,5 | 3,8 | 4,6 | 5,0 |

În cazul esterilor metilici obţinuţi prin transesterificarea uleiului de soia cu metanol, precum şi pentru un număr de reţete de combustibili de tipul motorine + esteri, costurile estimative determinate pe baza bilanţului material sînt prezentate în tabelul 10.

**Tabelul 10**

COSTURILE ESTERILOR OBŢINUŢI PRIN TRANSESTERIFICAREA ULEIULUI DE SOIA CU METANOL ŞI A UNOR COMBUSTIBIL PE BAZĂ DE MOTORINE + ESTERI




| | |
|---|---|
| Uleiuri vegetale | 300—340 $/t |
| Metanol | 100—120 $/t |
| Glicerină | 1 500 $/t |
| Costul esterilor | 160—200 $/t |

| Motorină (punct de congelare) | Cost motorină lei/t | Cost motorină + + esteri, lei/t | |
|---|---|---|---|
| | | 10% esteri | 15% esteri |
| –5 +5°C | 2 035 | 2 071 | 2 089 |
| –10 –15°C | 2 430 | 2 427 | 2 425 |

Se poate remarca faptul că, pentru un număr de reţete de combustibili pe bază de motorine + esteri, costurile nu diferă sensibil de costurile motorinei de bază.

Referitor la performanţele combustibililor menţionaţi, acestea urmează să se stabilească în cadrul unor experimentări ulterioare.

## III. Concluzii

În cadrul lucrării se prezintă stadiul actual privind posibilitatea de utilizare a uleiurilor şi a monoesterilor organici de origine vegetală în calitate de combustibili diesel.

Se prezintă, de asemenea, rezultatele experimentărilor vizînd sinteza şi proprietăţile fizico-chimice ale unor monoesteri (metilici, etilici, butilici) obţinuţi prin transesterificarea unor uleiuri vegetale de tip soia şi floarea-soarelui cu alcooli inferiori (metilic, etilic, butilic), precum şi a unor amestecuri de motorine-esteri.

Testarea combustibililor de tip motorine + esteri pe un motor monocilindric experimental a evidenţiat o bună comportare a acestora.

Se impune, desigur, ca modul de comportare a combustibililor să se testeze atît în condiţii de stand, cît şi în condiţii similare cu cele din exploatare.

**Bibliografie**


1. ANGHELACHE, I., „Benzine auto din petrol şi din surse nepetroliere". Ed. Tehnică, Bucureşti, 1986.
2. APOSTOLESCU, N. şi SFINŢEANU, D., „Automobilul cu combusti bil neconvenţionali", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1989.
3. STERN, R., GUIBET, J. şi GRAILLE, J., Rev. l'Inst. Fr. Petrole, 38, nr. 1, 1983, p. 121.
4. STERN, R., PERDU, O. şi HILLION, G., Rev. l'Inst. Fr. Petrole, 43, nr. 6, 1988, p. 883.
5. GATEAU, P., GUIBET, C., HILLION, G. şi STERN, R., Rev. l'Inst. Fr. Petrole, 40, nr. 4, 1985, p. 509.
6. WAGNER, E. ş.a., SAE Paper, nr. 841345, 1984.
7. SIEBERS, D., SAE Paper, nr. 852102, 1985.
8. LAVY, J., JALINIER, C. şi ANDRZEJEWSKI, J., Entropie, nr. 134, 1987, p. 40.
9. JALINIER, C. şi ANDRZEJEWSKI, J., Entropie, nr. 148, 1989, p. 69.


Intrat în redacţie: 5.I.1990

MARIANA BEZDADEA
ROXANA GRIGORIU

# Membrane semipermeabile de ultrafiltrare

C.Z.: 66.067.38

*Una din tehnologiile de strictă actualitate, utilizată pentru recuperarea proteinelor din apele reziduale, obținute din industria alimentară, farmaceutică sau textilă, este ultrafiltrarea prin membrane semipermeabile. Pentru caracterizarea membranelor semipermeabile este folosită metoda turbidimetrică. Rezultatele experimentale obținute prin măsurătorile turbidimetrice s-au analizat comparativ cu membranele semipermeabile de import. S-a estimat atît capacitatea de reținere a proteinelor, R%, cît și dimensiunea porilor la membrana semipermeabilă indigenă.*

*One of the most up-to-date technologies, for the recovery of proteins from waste waters obtained from the food, pharmaceutical, textile industries is the ultrafiltration by hemipermeable membranes. The turbidimetric methods is used for the characterization of the hemipermeable membranes. The experimental results obtained by turbidimetric measurements were analysed by comparison with the imported hemipermeable membranes. Both the retention capacity R%, of the proteins and the dimensions of the pores were determined.*

*Одной их самых актуальных технологий, используемых для рекуперации протеинов из сточных вод, образующихся в пищевой, фармацевтической или текстильной промышленности, является ультрафильтрование через полупроницаемые мембраны. Полупроницаемые мембраны характеризуются при помощи турбидиметрического метода. Экспериментальные результаты, полученные при помощи турбидиметрических замеров были рассмотрены по сравнению с результатами, полученными для импортных полупроницаемых мембран. Была оценена как способность удерживать протеины, R %, так и размеры пор отечественной полупроницаемой мембраны.*

Numeroase metode chimice și fizico-chimice fac posibilă recuperarea din apele reziduale a numeroși și prețioși compuși. Un conținut organic ridicat (proteine, lipide, hidrați de carbon) din apele reziduale dau un grad mare de poluare. Recuperarea proteinelor și a altor compuși utili (amide, lactoză, glucoză) este necesară nu numai pentru combaterea poluării, dar și pentru refolosirea materialelor recuperate [1].

Metodele actuale posibile de recuperare a proteinelor din apele din industria cărnii, din măcelării, ca cea de floculare cu diverși coagulanți: ligninsulfonați, săruri (sulfat feros, sulfat de calciu) fac dificilă și neeconomică recuperarea proteinelor din apele reziduale caseifice cu conținut 0,6—0,7 % sau din apele de la producerea amidei cu 1,3—1,6%.

Tehnologiile recente ce pot oferi rezultate spectaculoase sînt:

— folosirea de rășini schimbătoare de ioni;

— micro și ultrafiltrarea prin membrane semipermeabile.

Aceasta din urmă este mai economică din punct de vedere energetic decît tehnologiile convenționale [2].

Deși concentrația proteinelor din apele reziduale nu este mare, totuși, pentru volumul ridicat de ape tratate, acest procent devine important. De exemplu, numai din apele de la instalațiile pentru tratarea cartofilor ar putea fi obținute 20 000—25 000 t proteine pe an sau, din 70,7 mil. t zer produs anual în industria brînzeturilor, este recuperabilă o cantitate de proteine pentru $20{,}36 \times 10^6$ oameni sau, din recuperarea proteinelor din sîngele produs de abatoare s-ar putea obține 12 030 t proteine pe an, corespunzătoare la 60 150 t carne [3].

Deoarece prelucrarea acestor ape reziduale este în creștere, în special cea a zerului, se înțelege ușor utilitatea recuperării proteinelor. Aceasta constituie, de altfel, și subiectul lucrării de față.

Apele reziduale din industriile alimentare sînt principala sursă de recuperare a proteinelor. Este posibil să se efectueze această recuperare și din apele reziduale industriale (farmaceutică, textilă). Pro-

Dr. ing. MARIANA BEZDADEA și student ROXANA GRIGORIU, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Chimie Industrială

teinele prezente în aceste ape sînt variate şi recuperarea lor se bazează pe originea şi natura lor diversă.

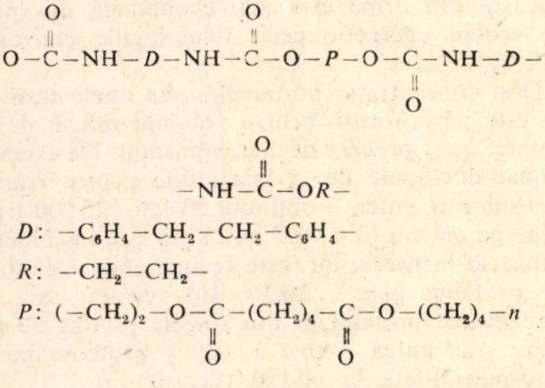
Una din tehnicile cu cea mai mare utilizare este precipitarea izoelectrică. Această tehnică se foloseşte în special acolo unde proteinele prezintă puncte izoelectrice apropiate astfel încît să se poată efectua precipitarea într-un domeniu restrîns de valori de *p*H, în care solubilitatea acestor proteine este minimă. Precipitarea poate fi efectuată cu următorii acizi: clorhidric, fosforic, ligninsulfonic, sulfuric, tricloracetic, citric sau cu săruri: $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$. Urmează, în continuare, floculare prin adaos de baze şi alţi compuşi cum sînt: CaO, $CaCl_2$, $MgCl_2$, materiale absorbante: caolin, bentonită, turbă, polielectroliţi. Acest tratament poate totuşi să lase în soluţie un procent de proteine care poate fi apoi scos cu răşini schimbătoare de ioni sau prin micro-şi ultrafiltrare cu membrane semipermeabile. Ultrafiltrarea intervine cu o eficienţă chimică şi o selectivitate mai mare la separarea diferitelor componente ale apei reziduale: proteinele cu masă moleculară de 20 000 din zerul de lapte sau laptele degresat de molecule mici: lactoză, glucoză, aminoacizi sau săruri. Acestea din urmă pot fi îndepărtate prin osmoză inversă [4].

Folosirea micro- şi ultrafiltrării permite să se opereze în spaţii restrînse cu economie de investiţii, iar exploatarea este mai rapidă decît în sistemele convenţionale. Concentratele, astfel obţinute, pot fi uscate prin atomizare, congelare. Aceste tehnici sînt preferate uscării convenţionale cu aer, deoarece dau produse mai bune din punctul de vedere al consistenţei şi culorii.

## Lucrări experimentale

*Membrane semipermeabile supuse testării de laborator şi valorificării lor industriale*

S-au verificat, comparativ cu probele de import Pall şi Sartorius, materiale poliuretanice cu structură chimică:



Probele poliuretanice brute, deşi au indici fizico-mecanici foarte buni, dovedind o bună rezistenţă sub presiune, suferă procesul colmatării, devenind neutilizabile.

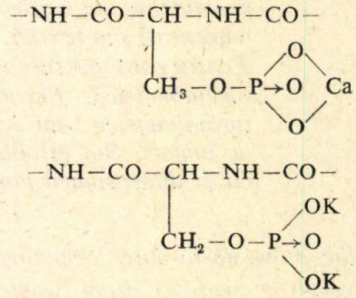
Membranele semipermeabile poliuretanice folosite în lucrare s-au obţinut prin metoda originală a dezvoltării structurilor membranare în timpul prelucrării polimerului [5—7].

Probele poliuretanice astfel obţinute prezintă stabilitate chimică foarte bună, permeabilitate de 5 l/m²h la un lapte degresat cu compoziţia: lactoză, 3,85%; proteina, 3%; N total, 0,46%, selectivitate bună înregistrată prin separarea lactozei de proteină şi o capacitate de reţinere *R* a proteinei din laptele degresat de 50% şi de 90% din ape reziduale caseifice.

*Compoziţia laptelui*

Caseina constituie 80% din proteinele existente în lapte, o fosfoproteidă care a fost separată prin electroforeză şi cromatografie în fracţiuni cu mase moleculare cuprinse între 16 500—27 000.

Acidul fosforic este prezent în moleculă sub formă de sare de calciu sau de potasiu:



Caseina recuperată poate prezenta diverse reutilizări: noi produse alimentare, hrana animalelor, fabricarea fibrelor sintetice, agenţi de încleiere la fabricarea hîrtiei.

## Rezultate experimentale

*Instalaţia de ultrafiltrare*

Pe o instalaţie de laborator cu un proces de membrană de micro-şi ultrafiltrare s-au consemnat rezultate experimentale care înregistrează un randament de decaseificare comparabil cu probele din import Pall şi Sartorius. O soluţie de cazeină cu concentraţia variind între 0,25% şi 0,5% este introdusă în rezervorul *1*. Pompa *2* alimentată de motorul electric *3* trimite soluţia de permeat prin rotametrul *5* la ultrafiltrul *7*. În rezervorul *8* se colectează permeatul.

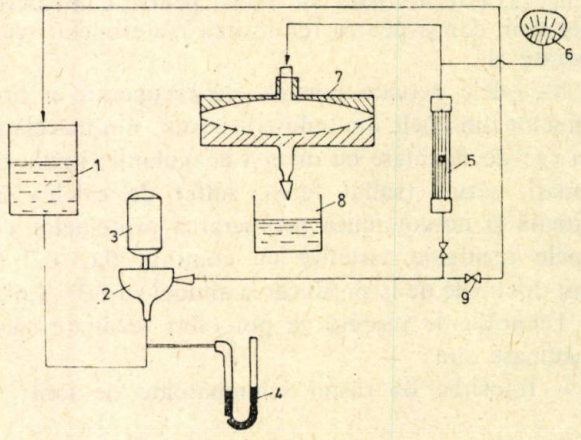


Fig. 1. Schema instalaţiei de ultrafiltrare sub presiune a laptelui.

*Determinarea randamentului de transformare a unei ape reziduale caseifice prin membrana poliuretanică*

Măsurători turbidimetrice

Permeatul obținut din apele reziduale caseifice, cu concentrația variind între 0,25—0,05%, a fost supus unor măsurători pe un spectrofotometru SPECOL în lumină difuzată la 45°. Transmisia relativă a soluției s-a măsurat luîndu-se ca referință transmisia solventului pur (apa). Treapta de amplificare s-a stabilit față de soluția cu transmisie relativ maximă. Pentru a găsi lungimea de undă optimă, la care să se obțină curba de etalonare, s-au făcut spectrele soluțiilor.

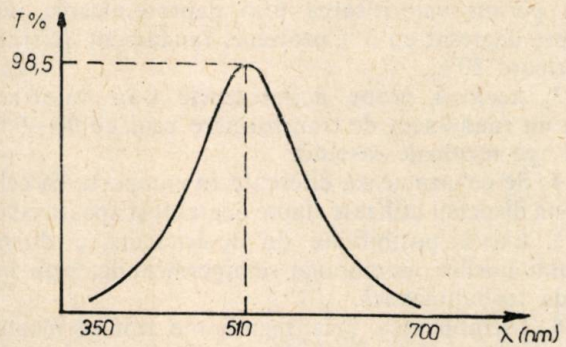



Fig. 2. Determinarea lungimii de undă (la $T$ maxim) la testarea a 17 lungimi de undă, la soluția de cazeină 0,25% de concentrație maximă, din seria soluțiilor de permeat.

Din curba etalon a transmisiei la soluții cu concentrații variind între 0,01 și 0,25%, se reține porțiunea liniară cuprinsă între 0,002 și 0,01%. (fig. 3) Cu ajutorul curbelor etalon s-a putut calcula capacitatea de reținere $R\%$ a membranelor semipermeabile cu rezultate bune înregistrate în faza industrială de deproteinizare a laptelui degresat:

$$R = \left(1 - \frac{C_1}{C_2}\right) 100\%$$

unde:

$C_1$, $C_2$ reprezintă concentrația proteinei în permeat și, respectiv, în soluția inițială.

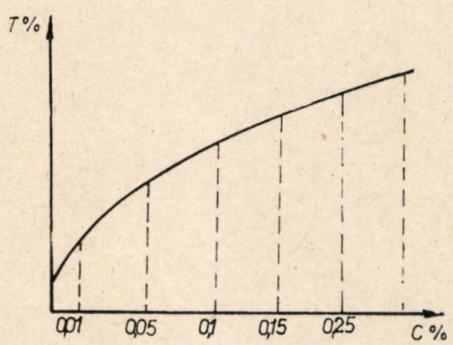



Fig. 3. Curba—etalon la soluții cu concentrații între 0,01 și 0,25%.

**Tabelul 1**

VALORILE TRANSMISIEI LA DIFERITE LUNGIMI DE UNDĂ PENTRU O SOLUȚIE DE CAZEINĂ 0,25%

| λ, nm | T, % |
|---|---|
| 350 | 2 |
| 370 | 2,8 |
| 390 | 26,3 |
| 410 | 44,3 |
| 430 | 57,5 |
| 450 | 72,8 |
| 470 | 86,8 |
| 510 | 98,5 |
| 530 | 88,5 |
| 550 | 67,9 |
| 570 | 47,6 |
| 590 | 28,5 |
| 610 | 7,8 |
| 630 | 2,3 |
| 650 | 1,0 |
| 670 | 0,5 |
| 690 | 0,1 |

**Tabelul 2**

VALORILE TRANSMISIEI LA CONCENTRAȚII CUPRINSE ÎNTRE 0,01 ȘI 0,25%

| C, % | T, % |
|---|---|
| 0,01 | 17,2 |
| 0,02 | 28,3 |
| 0,05 | 52,8 |
| 0,1 | 73,9 |
| 0,15 | 86 |
| 0,25 | 97 |

**Tabelul 3**

VALORILE TRANSMISIEI LA CONCENTRAȚII CUPRINSE ÎNTRE 0,002 ȘI 0,01%

| C, % | T, % |
|---|---|
| 0,002 | 4,5 |
| 0,004 | 7,9 |
| 0,006 | 10,4 |
| 0,008 | 14,2 |
| 0,01 | 17,2 |
| Apă | 3 |

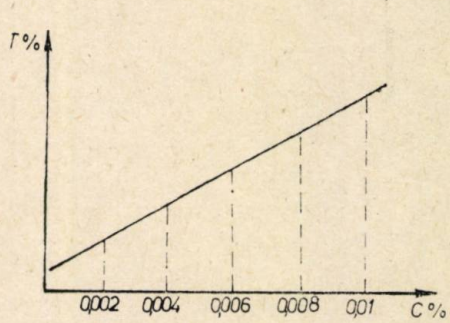



Fig. 4. Curba—etalon pe domeniu restrîns de concentrații ale soluțiilor de permeat.

Metoda turbidimetrică a folosit, în principal, la determinarea factorului $R\%$: capacitatea de reţinere a caseinei din apele reziduale cu un conţinut de 0,25—0,05% proteină. Din transmisiile înregistrate pentru soluţiile de permeat obţinute la ultrafiltrare cu ajutorul membranelor de import Sartorius ($\varnothing$ = 0,45 μm), Pall ($\varnothing$ = 0,2 μm) şi membrana indigenă ($\varnothing$ = 0,35 μm) s-au găsit valori pentru $C_2$ (fig. 1). Cunoscîndu-se $C_2$, s-a determinat $R\%$ (tabelul 4).

**Tabelul 4**

DATE EXPERIMENTALE PENTRU CALCULAREA CAPACITĂŢII DE REŢINERE LA MEMBRANE SEMIPERMEABILE

| Proba | Concentraţia $C$, g/100 ml | Transmisia $T$, % | Dimensiunea particulelor permeate, μm | Randamentul de reţinere $R$, % |
|---|---|---|---|---|
| Solvent | — | 3 | — | — |
| Soluţie de caseină | 0,25 | 97 | — | — |
| | 0,05 | 52,8 | | |
| | 0,01 | 17,2 | | |
| | 0,008 | 14,2 | 0,376 | — |
| | 0,006 | 10,4 | | |
| | 0,004 | 7,9 | — | — |
| | 0,002 | 4,5 | | |
| Permeat Pall | 0,005 | 9,6 | — | 90 |
| Permeat Sartorius | 0,003 | 6,6 | — | 94 |
| Permeat indigen | 0,004 | 8 | 0,356 | 92 |

Se înregistrează o capacitate de reţinere a caseinei din ape reziduale pentru membrana indigenă de 92%.

Această metodă serveşte şi la determinarea mărimii particulelor dispersate, respectiv a dimensiunii porilor membranei. Coeficientul de turbiditate este corelat cu transmisia, prin relaţia:

$$\left(\frac{\tau}{c}\right)_{c \to 0} = K\upsilon^{-g} = E$$

unde:

$E$ este extincţia sau densitatea optică;

$\frac{\tau}{c}$ — turbiditatea specifică ($c$ — fracţia de volum a particulelor dispersate);

$K$ — constanta dependentă de mărimea particulelor dispersate;

$g$ — coeficientul lungimii de undă în mediul dat.

## Concluzii

1. Probele poliuretanice brute: deşeurile, deşi au indici fizico-mecanici foarte buni dovedind o bună rezistenţă sub presiune, suferă procesul colmatării devenind nerecuperabile şi deci, neutilizabile.

2. Probele poliuretanice prelucrate corespunzător cerinţelor de selectivitate, permeabilitate, rezistenţă, au permis valorificarea prin deproteinizarea unui lapte degresat cu 3% proteine, randament de transformare 50%.

3. Aceleaşi probe poliuretancie s-au valorificat cu un randament de transformare egal cu 90—95% pe ape reziduale caseifice.

4. Se consemnează diferenţe în comportarea celor două dispersii utilizate: lapte degresat şi ape caseifice.

5. Există posibilitate de determinare a dimensiunii porilor membranei semipermeabile, prin metoda turbidimetrică.

6. Ultrafiltrarea prin membrane semipermeabile constituie o tehnologie nouă şi economică din punct de vedere energetic şi poate oferi rezultate spectaculoase.

**Bibiografie**


1. SARMA, S. C. şi BETTY, J. C., J. Food, Science and Technol., 16, 1979, p. 51.
2. SPATZ, DEAN D., Ind. Wastes, I/W, 1974, p. 20.
3. COTON, S. G., „Food from Waste" (ed.) G. G. Birch, K. J. Parker, J. T. Worgan, Appl. Sc. Publ. Ltd., Londra, 15:221:31, 1976.
4. STROLLE, E. O., ACETO, N. C., STABILE, R. L. şi TURKOT, V. A., Food Technology, 1980, p. 90.
5. BEZDADEA, M., CIOBANU, C., NEACŞU, I. şi BĂDULESCU, I., Lucrările celui de-al III-lea Congres Naţional de Chimie, Bucureşti, 1988.
6. BEZDADEA, M., MIHĂILĂ, G., ONU, P. şi GÂNJU, D., Lucrările celui de-al II-lea Simpozion „Zeoliţi în Tehnologia Modernă", Iaşi, 1987
7. BEZDADEA, M., CIOBANU, C., BĂDULESCU, I. şi GRIGORIU, R., Brevet RO nr. 100133, 1990.



**Intrat în redacţie: 27.I.1990**

ANDREI MANOLESCU
RODICA MĂNĂILĂ
GABRIEL A. MEZINCESCU
LEONA NISTOR
VALENTIN TEODORESCU
SEVER ŞERBAN
VICHENTIE IOVIŢĂ

# Funcţia de distribuţie a volumelor particulelor de $TiO_2$ precipitat

C.Z.: 546.824–31:6781.5.015

*Funcţia de distribuţie în raport cu volumul pentru particulele precipitate este modelată printr-o funcţie care reproduce primele trei momente ale funcţiei adevărate. Evoluţia temporală a distribuţiei este simulată prin rezolvarea numerică a sistemului de ecuaţii diferenţiale neliniare pentru momente, decurgînd din ecuaţia de rată, care descrie creşterea particulelor.*

*The distribution function of precipitated particles in relation to their volume is modelled by a function reproducing the three moments of the real function. The time evolution of the distribution is simulated by the numerical solving of a non-linear differential equation system for the moments, resulting from the rate equation which describes the growth of the particles.*

*Функция распределения по соотношению с объемом для отложенных частиц, моделирована функцией которая воспроизводит первые три момента настоящей функции. Временная эволюция распределения моделирована численным решением системы дифференциальных нелинейных уравнений для моментов, исходящих из нормативного уравнения, которое описывает рост частиц.*

Funcţia de distribuţie în raport cu volumul pentru particulele de $TiO_2$ precipitat prin hidroliză acidă satisface o ecuaţie de rată care descrie trei procese: nucleaţia particulelor, creşterea prin depunere de substanţă şi coalescenţa (contopirea a două particule). Se va neglija formarea sistemelor multiparticulă de tip agregat.

Deşi în principiu posibilă, rezolvarea numerică directă a ecuaţiei de rată este dificilă. În cele ce urmează se va folosi o metodă de rezolvare aproximativă şi se va prezenta o discuţie calitativă asupra rezultatelor obţinute.

## 1. Ecuaţia de rată

Se va descrie evoluţia funcţiei de distribuţie în raport cu volumul $v$ al particulelor precipitate, $\gamma(v, t)$, prin ecuaţia de rată

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = \mathfrak{N} + \mathfrak{C} + \mathfrak{K} \qquad (1)$$

unde termenii din membrul drept descriu nucleaţia, creşterea şi respectiv coalescenţa particulelor.

Presupunînd că fiecare particulă are volumul iniţial $v^*$, termenul de nucleaţie se poate scrie:

$$\mathfrak{N} = r_N \, \delta (v - v^*). \qquad (2)$$

Avînd în vedere că rata de creştere a unei particule este proporţională cu suprafaţa sa ($\sim v^{2/3}$) se va considera:

$$\mathfrak{C} = - g_c \frac{\partial}{\partial v} (v^{2/3} \gamma). \qquad (3)$$

Se va presupune că ratele $r_N$ şi $g_C$ sînt proporţionale cu concentraţia de titan $c_{Ti}$. Dependenţa lor de concentraţia de acid sulfuric $c_s$ se va descrie (prin legea empirică ${}^{1,2}r_N(g_C) \sim c_s^{3,5}$, iar dependenţa de temperatură se va considera de forma $\exp\left(-\frac{\text{ct.}}{T}\right)^{3,4}$.

Pentru descrierea procesului de coalescenţă se va considera numai ciocnirile binare, astfel încît:

$$\mathfrak{K} = \frac{1}{2} \int_0^v K(v, v - v_1) \gamma (v_1) \gamma (v - v_1) \, dv_1 - \gamma(v) \int_0^\infty K(v, v_1) \gamma (v_1) \, dv_1. \qquad (4)$$

Primul termen descrie apariţia unei particule de volum $v$ prin contopirea a două particule de volume $v_1$ şi $v - v_1$, iar al doilea — dispariţia particulelor de volum $v$ prin contopire cu o particulă de volum arbitrar $v_1$. Deoarece coalescenţa afectează doar

Fiz. ANDREI MANOLESCU, dr. fiz. RODICA MĂNĂILĂ, fiz. GABRIEL A. MEZINCESCU, dr. fiz. LEONA NISTOR, şi dr. fiz. VALENTIN TEODORESCU, Institutul de Fizică şi Tehnologia Materialelor – Bucureşti Ing. SEVER ŞERBAN, Institutul de Cercetări Chimice – Bucureşti Ing. VICHENTIE IOVIŢĂ, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Rafinării – Ploieşti.

particulele cu volum mic funcția $K(v_1, v_1)$ din (4) trebuie să fie rapid scăzătoare. Pentru exprimarea sa se va folosi formula [2];

$$K(v_1, v_2) = \beta/(v_1 v_2)^2, \tag{5}$$

în care $\beta$ = const.

Pe lîngă ecuația (1), funcția de distribuție trebuie să satisfacă și o condiție impusă de conservarea cantității de titan:

$$C_{Ti}(t) + \rho_{TiO_2} \int \gamma(v, t)\, v\, dv = C_{Ti}(0), \tag{6}$$

unde $\rho_{TiO_2}$ reprezintă densitatea molară a bioxidului de titan.

Pentru aflarea funcției de distribuție $\gamma(v, t)$ este necesară rezolvarea numerică a sistemului de ecuații integro-diferențiale (1) și (6). Acest lucru, posibil în principiu, presupune un mare efort de calcul. În continuare se va prezenta rezolvarea aproximativă prin metoda momentelor.

## 2. Metoda momentelor

Datele experimentale arată că funcția de distribuție a volumelor particulelor precipitate are un singur maxim. O formă simplă pentru o astfel de funcție este:

$$\gamma(v) = c \left(\frac{b}{a}\right)^b \frac{v^{b-1}}{\Gamma(b)} \exp\left(-\frac{b}{a} v\right), \tag{7}$$

unde $a, c > 0$ și $b > 1$. $\Gamma$ este funcța lui Euler.

Momentele acestei funcții de distribuție sînt:

$$\mu_n = \int_0^\infty v^n \gamma(v)\, dv = c \left(\frac{a}{b}\right)^n \frac{\Gamma(b+n)}{\Gamma(b)}. \tag{8}$$

Parametrii $a$, $b$, $c$ sînt exprimabili prin momentele de ordin 0, 1, 2 (și implicit prin numărul total de particule, volumul mediu și dispersia volumelor) sub forma:

$$a = \mu_1, \quad b = \frac{\mu_1^2}{\mu_0 \mu_2 - \mu_1^2}, \quad c = \mu_0. \tag{9}$$

Impunînd ca aceste trei momente să fie egale cu cele ale adevăratei funcții de distribuție se obține pentru ele înmulțind (1) cu $v^n$ ($n = 0, 1, 2$) și integrînd ecuațiile diferențiale cuplate:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_0}{dt} &= r_N - \frac{\beta}{2}(\mu_{-2})^2, \\ \frac{d\mu_1}{dt} &= g_c \mu_{2/3} + r_N v^*, \\ \frac{d\mu_2}{dt} &= 2 g_c \mu_{5/3} + r_N (v^*)^2 + \beta(\mu_{-1})^2. \end{aligned} \tag{10}$$

Aproximînd momentele care apar în membrii drepți cu momentele distribuției (7), care conform ecuațiilor (8) și (9) sînt exprimabile prin momentele de ordin 0, 1, 2 și ținînd seama de ecuația (6) (deoarece $r_N(g_C) \sim c_{Ti}$) se obține un sistem închis pentru $\mu_0$, $\mu_1$, $\mu_2$.

## 3. Rezultate și discuții

Pentru rezolvarea numerică a sistemului de ecuații (9) + (6) s-au folosit următoarele date [1—4]:

$$r_N = K_N \exp\left(-\frac{E_N}{RT}\right) \frac{C_{Ti}}{(C_s)^{3,5}}, \quad K_N = 3 \times 10^{39} \frac{\text{mol}^{2,5}}{l^{3,5} s},$$

$$E_N = 36.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol.}}, \quad g_c = K_c \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \frac{C_{Ti}}{(C_s)^{3,5}},$$

$$K_c = 6 \times 10^4 \frac{l^{1/3}}{s} \left(\frac{\text{mol}}{l}\right)^{2,5} \qquad E_c = 24.3 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}},$$

$R$ = constanta gazelor, $v^* = 5 \times 10^{-24}$ l.

În figura 1 este reprezentată evoluția volumului mediu $\bar{v}$ pentru $c_{Ti} = 1{,}63$ mol/l la $t = 95°C$. Pentru curbele notate cu 1 $c_s = 1.70$ mol/l, iar pentru cele notate cu 2 $c_s = 2{,}65$ mol/l. Curbele 1′ și 2′ (———) sînt obținute fără coalescență. Pentru ilustrarea calitativă a influenței acestui proces s-a ales pentru factorul $\beta$ valoarea test $10^{-114}$. Alegerea acestei valori s-a făcut punînd condiția ca ratele de modificare a funcției de distribuție prin coalescență și, respectiv, prin depunere să fie comparabile.

Pe fiecare curbă săgeata indică momentul în care concentrația de titan rămas neprecipitat este de circa 1% din cea inițială. În aceste condiții se poate considera că nucleația și depunerea sînt practic încheiate. În timp ce în lipsa coalescenței distribuția particulelor după volum, și implicit $\bar{v}$, se saturează, în prezența acesteia evoluția continuă și după epuizarea resurselor de titan neprecipitat. Rata de coalescență fiind invers proporțională cu puterea a patra a volumului, această evoluție este foarte lentă, putîndu-se vorbi despre o „cuasisaturare".

Se observă că viteza reacției depinde de $c_s$ aproximativ în același mod în care depind $r_N$ și $g_C$. De altfel, în lipsa coalescenței viteza reacției este singura caracteristică influențată de $c_s$ (curbele 1, 2). În prezența coalescenței modificarea vitezei reacției se face într-un mod mai complicat, deoarece rata de depunere este proporțională cu suprafața totală a particulelor care este mai mică în prezența coalescenței decît în lipsa ei (curbele 1′ și 2′). În prezența coalescenței, la scăderea vitezei de reacție crește $\bar{v}$ de saturație deoarece procesul de coalescență ($\sim v^{-4}$) devine eficient un timp mai îndelungat.

În figura 2 s-a reprezentat evoluția funcției de distribuție $\gamma(v)$ obținută cu relația (7) pentru $c_s = 1{,}70$ mol/l. În dreptul fiecărei curbe s-a notat timpul scurs de la începutul precipitării (în min). Ca momente reprezentative s-a ales cîte un moment apropiat de cel inițial (8 min, fără coalescență și 11 min. cu coalescență), cîte un moment corespunzător scăderii concentrației de titan neprecipitat aproximativ la jumătate (39 min. și respectiv 40 min) și cîte unul corespunzător unei concentrații egale cu 1% din cea inițială (97 și 117 min.). În plus, pentru cazul cu coalescență s-a considerat și un timp de reacție foarte lung (1 650 min.), pentru a se ilustra efectul de lungă durată al coalescenței.

Datorită modelului de nucleație folosit de noi, în momentul inițial al precipitării funcția de distribuție este în formă de funcție delta, fixată pe

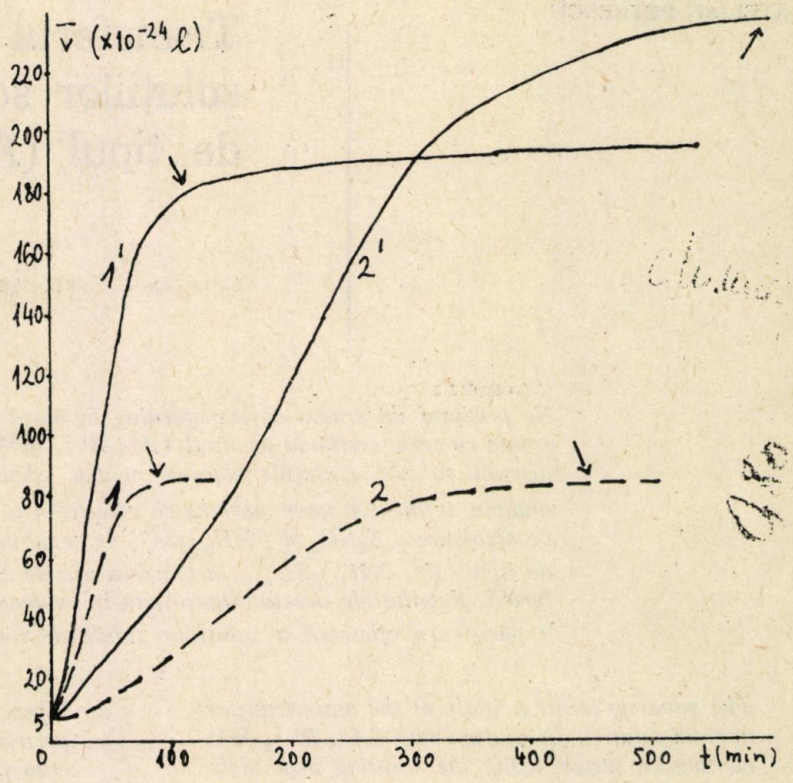



Fig. 1 – Evoluţia volumului mediu pentru $C_I$=1,63/1 mol/1, la $t$=95°C

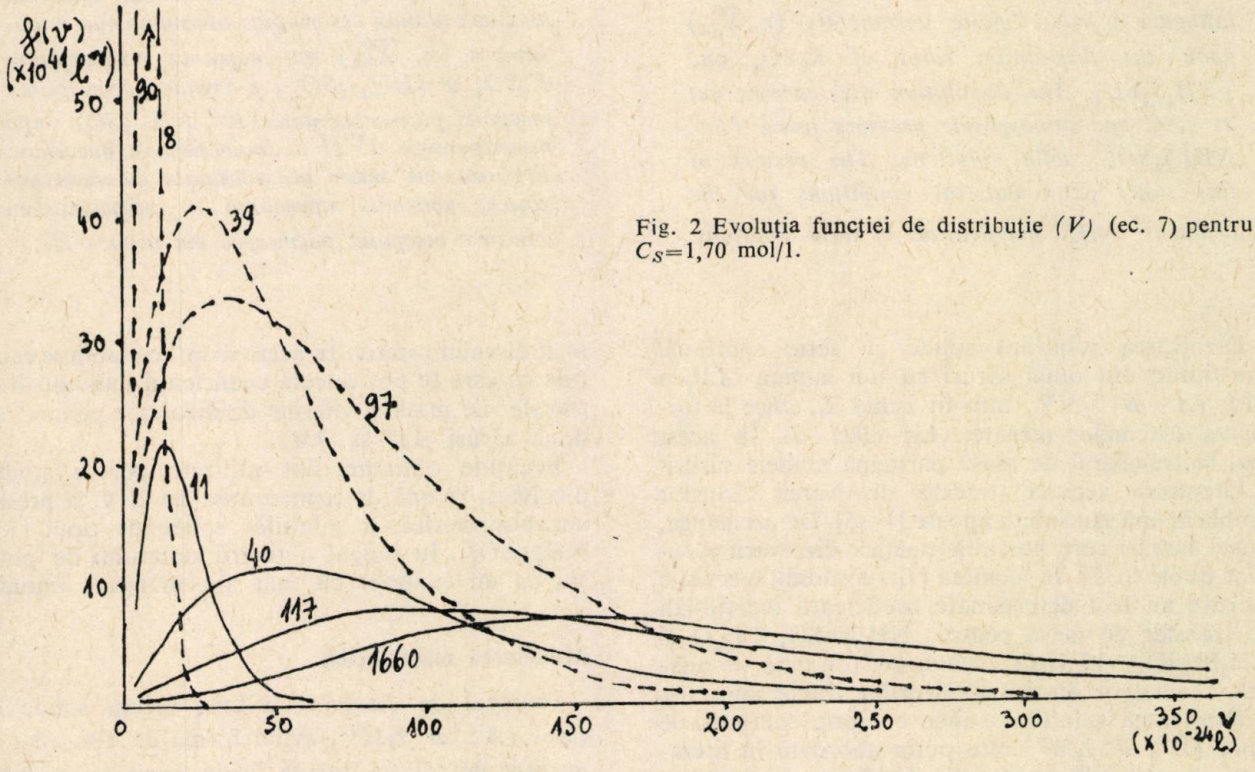



Fig. 2 Evoluţia funcţiei de distribuţie $(V)$ (ec. 7) pentru $C_S$=1,70 mol/1.

volumul de nucleaţie $v^*$. Pe măsură ce trece timpul, particulele cresc prin depunere, iar distribuţia se lărgeşte spre dreapta şi implicit îşi reduce înălţimea. În prezenţa coalescenţei distribuţia devine mai netedă şi continuă să evolueze foarte lent şi după epuizarea resurselor de titan (a se compara curba de la 117 min. cu cea de la 1 660 min.).

**Bibliografie**

1. DUNCAN, J. şi RICHARDS, R., New Zealand J. Sci., 19, 1976, p. 176.
2. SANTACESARIA, E. ş.a., J. Colloid Interface Sci., 61, 1986, p. 302.
3. BOBÎRENKO, Y. şi DOLMATOV, Y., J. Prikl. Him., 44, 1971, p. 996.
4. SÖHNEL, O., Coll. Czech. Chem. Commun., 31, 1975, p. 2 650.

Intrat în redacţie: 8.VI.1989

STELIAN PETRESCU

# Transferul de masă la dizolvarea soluțiilor solide cu serie continuă de tipul $(A^+,B^+)_2\,M^{2-}$

C.Z.: 66.012.2

*Se prezintă un studiu al transferului de masă la dizolvarea soluțiilor solide cu serie continuă de tipul $(A^+, B^+)_2\,M^{-2}$, avînd la bază tehnica discului rotativ. Ecuațiile obținute pentru calculul $k_l$ și $V_D$ au permis analiza influenței unor parametri cinetici $(n, \overline{X}^0_{SA})$ asupra vitezelor de dizolvare a $K_2SO_4$ și $(NH_4)_2SO_4$, în cazul dizolvării soluțiilor solide de tipul $(K^+, NH_4^+)_2SO_4^{2-}$, la temperatura de 25°C și presiunea atmosferică. Rezultatele acestui studiu pun în evidență condițiile care duc la o purificare eficientă a soluțiilor solide de ionul $NH_4^+$.*

*The paper presents a study of the mass transfer at solid solution dissolution with $(A^+, B^+)_2\,M^{2-}$ continuous series, using the rotating disk technique. The equations obtained for the calculus of $k_l$ and $V_D$ allowed the analyses of the influence of some kinetic parameters $(n, \overline{X}^0_{SA})$ upon the dissolution rates of $K_2SO_4$ and $(NH_4)_2SO_4$. The dissolution was carried out at 25°C and atmospheric pressure using $(K^+, NH_4^+)_2SO_4^{2-}$ solid solutions. The results of this study point out the conditions for the efficient $NH_4^+$ purification of solid solutions.*

*Представлено изучение переноса массы при растворении твёрдых растворов непрерывного ряда типа $(A^+, B^+)_2M^{-2}$ на основе техники вращающегося диска. Уравнения, полученные для расчета $\kappa_1$ и $V_D$ позволили провести анализ влияния некоторых кинетических параметров $(n, \overline{X}^0_{SA})$ на скорости растворения $K_2SO_4$ и $(ИН_4)_2SO_4$, в случае растворения твердых растворов типа $(K^+, NH_4^+)SO_4^{2-}$, при температуре 25°Ц и атмосферном давлении. Результаты этого исследования выявили условия, которые приводят к эффективной очистке твердых растворов от иона $NH_4^+$.*

Dizolvarea soluțiilor solide cu serie continuă, constituite din două săruri cu ion comun *AM* și *BM*, $(A^+, B^+)_2M^{2-}$, într-un lichid *L*, duce la formarea sistemelor ternare, *AM—BM—L*. În acest caz, la transferul de masă participă ambele săruri.

Literatura actuală tratează dizolvarea sărurilor simple în apă sau soluții apoase [1—5]. De asemenea, există lucrări care prezintă cinetica dizolvării sărurilor duble [6, 7]. În lucrarea [7] s-a stabilit o ecuație cu care au fost determinate coeficienții individuali de transfer de masă pentru $NH_4NaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ și $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, făcîndu-se, totodată, o analiză a cineticii dizolvării sărurilor duble amintite.

Dizolvarea soluțiilor solide cu serie continuă de tipul $(A^+, B^+)_2M^{2-}$ este puțin abordată în literatura de specialitate [8—9]; lucrările existente se axează pe studiul echilibrului sau prezintă date de echilibru.

În această lucrare se tratează despre transferul de masă la dizolvarea soluțiilor solide pe baza tehnicii discului rotativ. În acest scop, se stabilesc ecuațiile cu care se pot calcula coeficienții individuali de transfer de masă și vitezele de dizolvare pentru cele două săruri *AM* și *BM*.

Ecuațiile obținute sînt utilizate pentru studiul dizolvării în apă, la temperatura de 25°C și presiunea atmosferică, a soluțiilor solide de tipul $(K^+, NH_4^+)_2SO_4^{2-}$, în scopul obținerii sulfatului de potasiu cu un conținut cît mai mic în ionul amoniu.

## Modelarea matematică

Procesul de dizolvare a unei soluții solide de tipul $(A^+, B^+)_2M^{2-}$, avînd formă de disc aflat în mișcare de rotație într-un lichid oarecare, poate fi descris matematic de următorul set de ecuații diferențiale (în coordonate cilindrice) [10, 11]:

— ecuația continuității;

— ecuațiile transferului de impuls după direcțiile *r*, θ și *z*;

— ecuațiile difuziunii convective pentru componenții *AM* și *BM*.

Dr. ing. STELIAN PETRESCU, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Chimie Industrială.

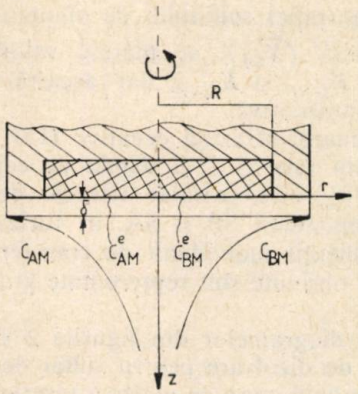



Fig. 1. Modelul fizic al dizolvării unei soluții solide de tipul $(A^+, B^+)_2 M^{2-}$

Pentru simplificarea descrierii matematice a dizolvării soluției solide descrise, se consideră un model fizic (fig. 1), conform căreia discul de soluție solidă are disponibilă pentru transfer de masă numai o singură față, care este perpendiculară pe axa *oz*. Discul execută o mișcare de rotație în jurul axei proprii, iar lichidul se deplasează spre disc după direcția *z* și curge radial pe suprafața acestuia. Transferul de masă al celor doi componenți din soluția solidă *(AM* și *BM)* are loc prin mecanism convectiv după direcția *r* și prin mecanism molecular, după direcția *z*. Deoarece regimul procesului este izoterm, staționar și datorită simetriei axiale, ecuațiile difuziunii convective pentru componenții *AM* și *BM* devin:

$$V_r \frac{\partial C_{AM}}{\partial r} = D_{AM} \frac{\partial^2 C_{AM}}{\partial z^2} \tag{1}$$

$$V_r \frac{\partial C_{BM}}{\partial r} = D_{BM} \frac{\partial^2 C_{BM}}{\partial z^2} \tag{2}$$

care, împreună cu ecuația vitezei radiale obținută de Cochran [1], prin rezolvarea ecuațiilor continuității și impulsului:

$$V_r = \omega \cdot r \left( 0{,}51 \cdot z \cdot \sqrt{\frac{\omega}{\nu}} - \frac{\omega}{2 \cdot \nu} \cdot z^2 + \right.$$

$$\left. + \frac{0{,}616}{r} \sqrt{\frac{\omega^3}{\nu^3}} \cdot z^3 + \ldots \right) \tag{3}$$

descriu procesul de dizolvare a soluției solide Ținînd cont de condițiile la limită:

$$z = 0,\ r > 0,\ C_{AM} = C^e_{AM}$$

$$z > 0,\ r = 0,\ C_{AM} = 0 \tag{4}$$

și, respectiv:

$$z = 0,\ r > 0,\ C_{BM} = C^e_{BM}$$

$$z > 0,\ r = 0,\ C_{BM} = 0 \tag{5}$$

ecuațiile (1) și (2) admit soluțiile [5]:

$$\frac{C_{AM}}{C^e_{AM}} = 1 - \frac{z}{\sqrt{\pi \cdot r \cdot a_1}} \tag{6}$$

$$\frac{C_{BM}}{C^e_{BM}} = 1 - \frac{z}{\sqrt{\pi \cdot r \cdot a_2}} \tag{7}$$

în care:

$$a_1 = \frac{D_{AM}}{\bar{v}_r}$$

$$a_2 = \frac{D_{BM}}{\bar{v}_r}$$

Din ecuațiile (6) și (7) rezultă fluxul de difuziune a componenților *AM* și *BM* și, avînd în vedere relațiile care dau fluxul mediu transferat:

$$\bar{n}_{AM} = K_{L,AM} \cdot C^e_{AM} \tag{8}$$

$$\bar{n}_{BM} = K_{L,BM} \cdot C^e_{BM} \tag{9}$$

se obțin, pentru coeficientul individual de transfer de masă, ecuațiile [5]:

$$K_{L,AM} = 0{,}5489 \cdot D^{2/3}_{AM} \cdot \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \tag{10}$$

$$K_{L,BM} = 0{,}5489 \cdot D^{2/3}_{BM} \cdot \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \tag{11}$$

Făcînd raportul celor doi coeficienți de transfer de masă din ecuațiile (10) și (11), rezultă:

$$\frac{K_{L,AM}}{K_{L,BM}} = \left( \frac{D_{AM}}{D_{BM}} \right)^{2/3} = m \tag{12}$$

Prin urmare, raportul coeficienților $K_{L,AM}$ și $K_{L,BM}$ este egal cu raportul coeficienților de difuziune la puterea 2/3.

Relația (12) arată că dacă se cunoaște unul dintre coeficienții individuali de transfer de masă, celălalt coeficient individual se poate afla prin intermediul constantei *m*. Astfel, din relația (12), rezultă:

$$K_{L,AM} = m \cdot K_{L,BM} \tag{13}$$

Viteza de dizolvare a componenților *AM* și *BM* în condițiile în care concentrația acestora în volumul solventului nu se modifică esențial $(C_{AM} = C_{BM} = 0)$ este:

$$V_{D,AM} = K_{L,AM} \cdot C^e_{AM} \tag{14}$$

$$V_{D,BM} = K_{L,BM} \cdot C^e_{BM} \tag{15}$$

Raportul ecuațiilor (14) și (15) conduce la relația:

$$\frac{V_{D,BM}}{V_{D,AM}} = \frac{K_{L,BM} \cdot C^e_{BM}}{K_{L,AM} \cdot C^e_{AM}} = \frac{1}{m} \cdot \frac{C^e_{BM}}{C^e_{AM}} = n \tag{16}$$

care evidențiază că raportul vitezelor de dizolvare a componenților *BM* și *AM* este proporțional cu raportul concentrațiilor celor doi componenți.

Cu ajutorul relației (16), se poate calcula viteza de dizolvare a unui component dacă se cunosc viteza de dizolvare a celuilalt component și coeficientul *n*.

## Rezultate şi discuţii

Pe baza relaţiilor (13) şi (15) s-au calculat valorile coeficienţilor individuali de transfer de masă $K_{L,SP}$ şi $K_{L,SA}$ în cazul dizolvării în apă a unor soluţii solide de tipul $(K^+, NH_4^+)_2SO_4^{2-}$, de diferite compoziţii, pentru mai multe valori ale turaţiei discului, cuprinse în intervalul $n$ = 100—160 rot/min, la temperatura de 25°C şi presiunea atmosferică. Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelul 1.

Valorile pentru viscozitatea cinematică a solventului $\nu$, cît şi pentru coeficienţii de difuziune $D_{SP}$ şi $D_{SA}$ s-au preluat din literatură [12—14].

Datele din tabelul 1 arată o creştere continuă a valorilor coeficienţilor individuali de transfer de masă a sulfatului de potasiu şi sulfatului de amoniu, cu creşterea turaţiei discului. De asemenea, cu creşterea concentraţiei sulfatului de amoniu în soluţia solidă iniţială $(\bar{X}^0_{SA})$, se măresc valorile pentru coeficienţii $K_{L,SP}$ şi $K_{L,SA}$, dar această modificare nu este semnificativă.

În continuare, utilizînd ecuaţiile (15) şi (16), cît şi datele din tabelul 1 şi datele de echilibru din literatură [8], s-au calculat vitezele de dizolvare pentru componenţii SP şi SA, în aceleaşi condiţii ca şi coecfiienţii individuali de transfer de masă. Rezultatele obţinute sînt reprezentate grafic în figurile 2 şi 3.

Conform diagramelor din figurile 2 şi 3 rezultă că vitezele de dizolvare pentru sulfat de potasiu şi sulfat de amoniu cresc cu mărirea turaţiei, creşterea fiind mai accentuată la turaţii mici (pînă la 100 rot/min). Concentraţia iniţială a sulfatului de amoniu din soluţia solidă influenţează pozitiv viteza

**Tabelul 1**

VARIAŢIA COEFICIENŢILOR $K_{L,SP}$ ŞI $K_{L,SA}$, ÎN FUNCŢIE DE TURAŢIE ŞI $\bar{X}^0_{SA}$

| n, rot/min | $\bar{X}^0_{SA}$ = 0 | | $\bar{X}^0_{SA}$ = 0,047 | | $\bar{X}^0_{SA}$ = 0,075 | | $\bar{X}^0_{SA}$ = 0,227 | | $\bar{X}^0_{SA}$ = 0,805 | | $\bar{X}^0_{SA}$ = 1 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $10^5 \cdot K_L$, m/s | | | | | | | | | | | |
| | $K_{L,SP}$ | $K_{L,SA}$ | $K_{L,SP}$ | $K_{L,SA}$ | $K_{L,SP}$ | $K_{L,SA}$ | $K_{L,SP}$ | $K_{L,SA}$ | $K_{L,SP}$ | $K_{L,SA}$ | $K_{L,SP}$ | $K_{L,SA}$ |
| 100 | 2,0259 | 0 | 2,0314 | 2,0466 | 2,0450 | 2,1072 | 2,1043 | 2,1814 | 2,2387 | 2,2518 | 0 | 2,2193 |
| 200 | 2,8659 | 0 | 2,8735 | 2,8950 | 2,8927 | 2,9807 | 2,9767 | 3,0857 | 2,1668 | 3,1853 | 0 | 3,1394 |
| 300 | 3,5097 | 0 | 3,5191 | 3,5454 | 3,5427 | 3,6504 | 3,6456 | 3,7790 | 3,8782 | 3,9009 | 0 | 3,8446 |
| 400 | 4,0530 | 0 | 4,0639 | 4,0942 | 4,0910 | 4,2154 | 4,2098 | 4,3639 | 4,4785 | 4,5047 | 0 | 4,4397 |
| 500 | 4,5316 | 0 | 4,5438 | 4,5777 | 4,5741 | 4,7132 | 4,7069 | 4,8792 | 5,0074 | 5,0367 | 0 | 4,9640 |
| 600 | 4,8842 | 0 | 4,8968 | 4,9334 | 4,9296 | 5,0795 | 5,0720 | 5,2585 | 5,3966 | 5,4281 | 0 | 5,3503 |

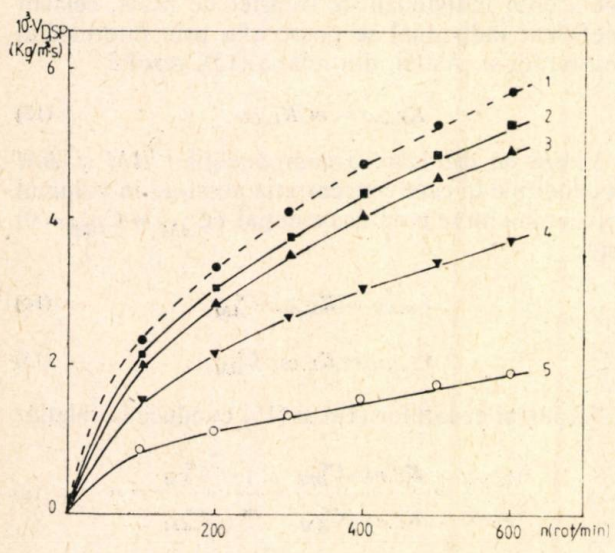



Fig. 2. Variaţia vitezei de dizolvare a $K_2SO_4$ cu turaţia la diferite valori pentru $\bar{X}^0_{SA}$:
= 0,047 —1
= 0,075 —2
$\bar{X}^0_{SA}$ = 0,0227—2
= 0,805 —4
= 1,000 —5

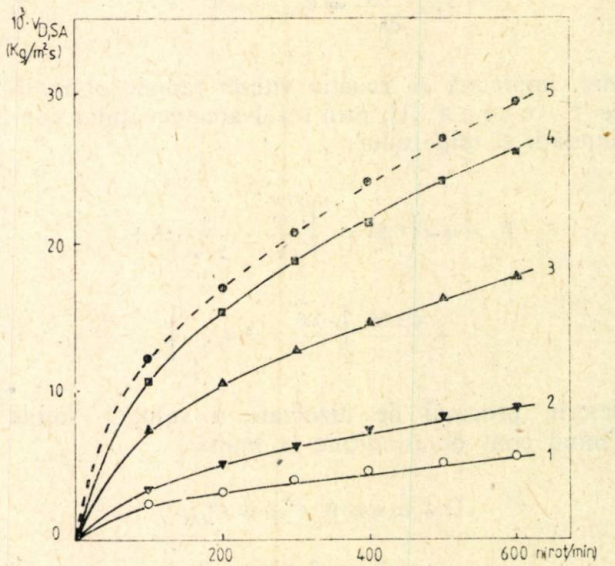



Fig. 3. Variaţia vitezei de dizolvare a $(NH_4)_2SO_4$ cu turaţia la diferite valori pentru $\bar{X}^0_{SA}$:
= 0,047 —1
= 0,075 —2
$\bar{X}^0_{SA}$ = 0,0227—3
= 0,805 —4
= 1,000 —5

de dizolvare $V_{D,SA}$ și negativ $V_{D,SP}$. La valori din ce în ce mai mari pentru $\bar{X}^0_{SA}$, crește tot mai mult raportul vitezelor de dizolvare a sulfatului de amoniu și sulfatului de potasiu $(V_{D,SA}/V_{D,SP})$, așa cum rezultă și din figurile 4—9.

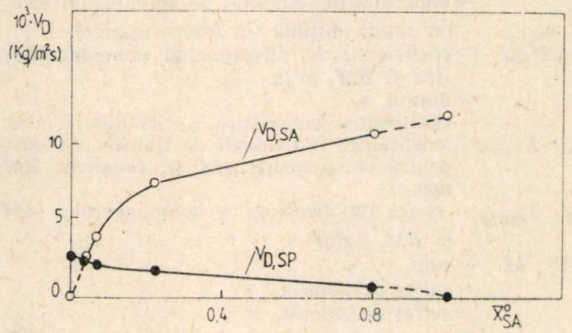



Fig. 4. Dependența $V_{D,SA} - \bar{X}^0_{SA}$ și $V_{D,SP} - \bar{X}^0_{SA}$, $n =$ = 100 rot/min.

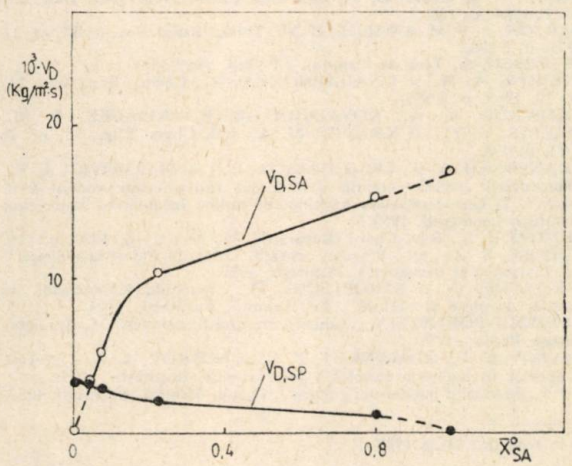



Fig. 5. Dependența $V_{D,SA} - \bar{X}^0_{SA}$ și $V_{D,SP} - \bar{X}^0_{SA}$, $n =$ = 200 rot./min.

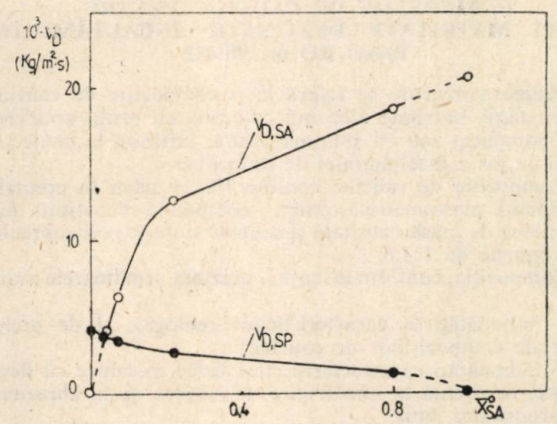



Fig. 6. Dependența $V_{D,SA} - \bar{X}^0_{SA}$ și $V_{D,SP} - \bar{X}^0_{SA}$, $n =$ = 300 rot./min.

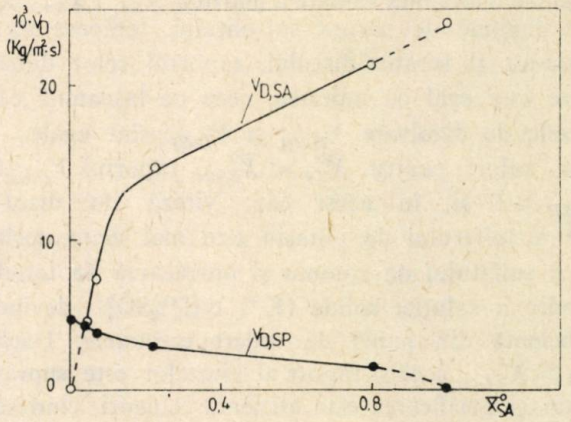



Fig. 7. Dependența $V_{D,SA} - \bar{X}^0_{SA}$ și $V_{D,SP} - \bar{X}^0_{SA}$, $n =$ = 400 rot./min.

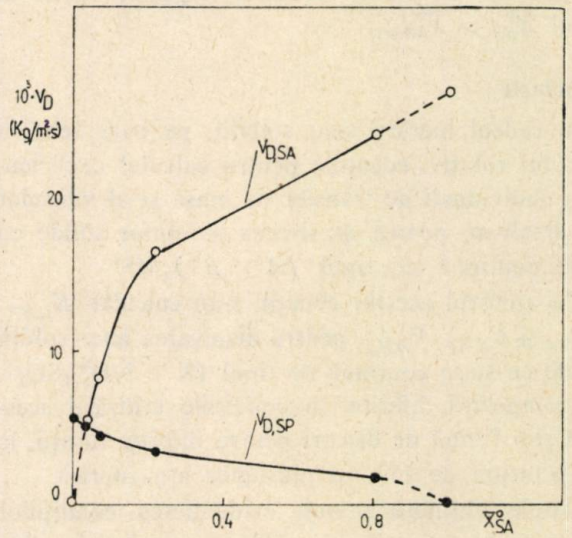



Fig. 8. Dependența $V_{D,SA} - \bar{X}^0_{SA}$ și $V_{D,SP} - \bar{X}^0_{SA}$, $n =$ = 500 rot./min.

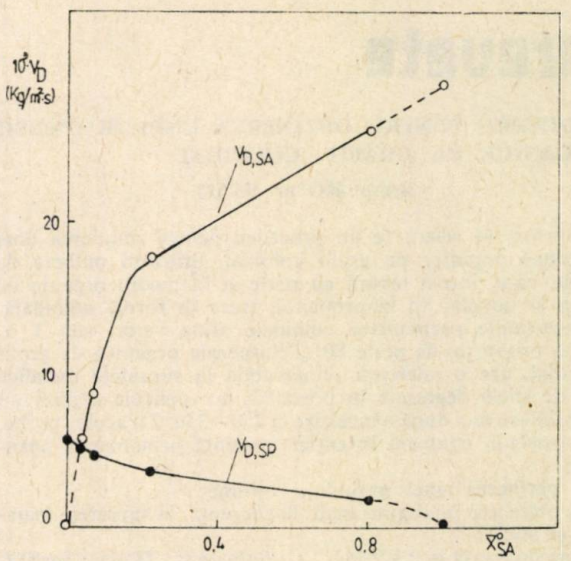



**Fig. 9.** Dependența $V_{D,SA} - \bar{X}^0_{SA}$ și $V_{D,SP} - \bar{X}^0_{SA}$, $n =$ = 600 rot./min.

Pentru o anumită valoare a mărimii $\overline{X}^0_{SA,}$ $(\overline{X}^0_{SA,cr})$, care depinde de natura solventului, temperatura, presiunea şi turaţia discului, raportul celor două viteze este egal cu unitatea, ceea ce înseamnă că vitezele de dizolvare $V_{D,SA}$ şi $V_{D,SP}$ sînt egale.

La valori pentru $\overline{X}^0_{SA} < \overline{X}^0_{SA,cr,}$ raportul $V_{D,SA}/V_{D,SP} < 1$ şi, în acest caz, viteza de dizolvare a sulfatului de potasiu este mai mare decît cea a sulfatului de amoniu şi purificarea de ionul amoniu a soluţiei solide $(K^+, NH_4^+)_2SO_4^{2-}$ devine ineficientă din punct de vedere economic. Dacă $\overline{X}^0_{SA} > \overline{X}^0_{SA,cr,}$ acelaşi raport al vitezelor este supraunitar şi purificarea este eficientă. Uneori, cînd se cere o purificare avansată a soluţiei solide, aceasta se poate realiza în condiţiile $\overline{X}^0_{SA} \leqslant \overline{X}^0_{SA,cr,}$ chiar dacă se pierde o cantitate mai mare de $K_2SO_4$, comparativ cu cantitatea de $(NH_4)_2SO_4$, decît în cazul $\overline{X}^0_{SA} > \overline{X}^0_{SA,cr.}$

## Concluzii

În cadrul lucrării s-au stabilit, pe baza tehnicii discului rotativ, ecuaţiile pentru calculul coeficienţilor individuali de transfer de masă şi al vitezelor de dizolvare pentru dizolvarea soluţiilor solide cu serie continuă de tipul $(A^+, B^+)_2M^{2-}$.

Cu ajutorul acestor ecuaţii, s-au calculat $K_{L,SP}$; $K_{L,SA}$ şi $V_{D,SP,}$ $V_{D,SA,}$ pentru dizolvarea unei soluţii solide cu serie continuă de tipul $(K^+, NH_4^+)_2SO_4^{2-}$, de compoziţii diferite, în condiţiile utilizării acestora sub formă de discuri pentru diferite turaţii, la temperatura de 25°C şi presiunea atmosferică.

Datele obţinute permit evidenţierea condiţiilor care asigură o purificare eficientă a soluţiei solide de ionul amoniu.

## Notaţii

$v_r$, — viteza radială, m/s.
$\bar{v}_r$ — viteza radială medie, m/s.
$\omega$ — viteza unghiulară, $s^{-1}$
$C_{AM}$, $C_{BM}$ — concentraţia componenţilor *AM* şi *BM* din lichid, kg/m³.
$C^e_{AM}$, $C^e_{BM}$ — concentraţia componenţilor *AM* şi *BM* din lichid la echilibru, kg/m³.
$\overline{X}^0_{SA}$ — concentraţia sulfatului de amoniu din soluţia solidă iniţială (în fracţii masice).
$D_{AM}$, $D_{BM}$ — coeficienţii de difuziune ai componenţilor *AM* şi *BM*, m²/s.
$t$ — durata, s.
$\nu$ — viscozitatea cinematică a lichidului, m²/s.
$K_{L,AM}$, $K_{L,BM}$ — coeficienţii individuali de transfer de masă pentru componenţii *AM* şi, respectiv *BM* m/s.
$V_{DAM}$, $V_{DBM}$ — viteza de dizolvare a componentului *AM* şi *BM*, kg/m²·s.
$A^+$, $B^+$, $M^-$ — ioni.
SP — sulfat de potasiu.
SA — sulfat de amoniu.

## Bibliografie


1. LEVICI, V. G., ,,Physicochemical Hydrodynamics", Prentice Hall Englewood Cliffs, New York, 1962.
2. BOON-LONG, S., LANGUERIE, C. şi COUDERC, J. P., Chem Eng. Sci., 33, nr. 7, 1978, p. 813.
3. INOUE, A. şi TSUJINO, T., Ind. Eng. Chem. Proc. Dev. Des., 23, nr. 1, 1984, p. 132.
4. BARTON, A. F. M. şi WILDE, H. M., Trans. Farad. Soc. I., 67, nr. 21 1971, p. 3 590.
5. PETRESCU, S., Teză de doctorat, I.P. Iaşi, 1987.
6. NIENOW, A. W. şi UNAHABHOKHA, R., Chem. Eng. Sci., 24, nr. 12, 1969, p. 1 655.
7. AKSELRUD, G. A., KOVALCIUC, B. E., RIBACEK, B. M., MAZIAK, Z. YU. şi KRAVEŢ, M. A., Ind. Chem. Eng., 15, nr. 3, 1975, p. 438.
8. ZDANOVSKII, A. B., LEAHOVSKAIA, E. T. şi SLEIMOVICI, E. R., ,,Spravocinik experimentalnîh dannîh po rastvorimosti vodnosolevîh sistem". I. Gasudarstvenoe naucinotehniceskoe izdatelistvo himiceskoi literaturî. Leningrad, 1953.
9. PETRESCU, S., Rev. Chim. (Bucureşti), 41, nr. 5–6, 1990, p. 429.
10. TUDOSE, R. Z. ş.a., ,,Procese, operaţii, utilaje în industria chimică", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1977.
11. IORDACHE, O. şi SMIGELSCHI, O., ,,Ecuaţiile fenomenelor de transfer de masă şi căldură", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1981.
12. LANDOLT-BÖRNSTEIN, ,,Zahlenwerte und funktionen", 5, Springer-Verlag, Berlin, 1969.
13. PAVLOV, C. F., ROMANKOV, P. G. şi NOSKOV, A. A., ,,Procese şi aparate în ingineria chimică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1981.
14. * * * ,,Manualul inginerului chimist", II, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1952.


Intrat în redacţie: 21.IX.1989

# brevete

## PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA UNEI SUSPENSII ORGANICE DE GRAFIT COLOIDAL

**Brevet RO nr. 96 332**

Invenţia se referă la un procedeu pentru obţinerea unei suspensii organice de grafit coloidal, utilizînd pulbere de grafit, care, într-o moară cu perle şi în mediu organic de tanin şi novolac în izopropanol, trece în formă coloidală. Dimensiunile particulelor coloidale ating valori sub 1 $\mu$, într-o proporţie de peste 80%. Suspensia organică de grafit coloidal, are o aderenţă remarcabilă la suprafeţe metalice sau de sticlă degrasate în prealabil, iar pelicula depusă nu se exfoliază nici după o încălzire la 250–350°C a acelor probe.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— obţinerea unei granulaţii optime;
— obţinerea unui grad înalt de aderenţă la suprafeţe metalice şi sticlă;

Cerere de brevet nr.: 125483
Data înregistrării: 24.11.86
Data publicării: 14.03.89
Int. Cl.[4]: C 01 B 31/04

Solicitant; Titular: Institutul Politehnic, Iaşi

## COMPOZIŢIE DE CAUCIUC PENTRU TĂLPI MATRIŢATE DESTINATE ÎNCĂLŢĂMINTEI

**Brevet RO nr. 98 483**

Prezenta invenţie se referă la o compoziţie de cauciuc pentru tălpi matriţate albe sau colorate, cu profil antiderapant complicat sau cu galoşare înaltă, utilizate la confecţia părţii de jos a încălţămintei de timp liber.

Compoziţia de cauciuc conţine 10...15 părţi în greutate compound plastomer-elastomer, compound constituit din polietilenă de joasă densitate şi cauciuc sintetic poliizoprenic, în proporţie de 1:1,6.

Compoziţia, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— îmbunătăţirea caracteristicilor reologice şi de prelucrare ale compoziţiilor de cauciuc;
— îmbunătăţirea caracteristicilor fizice mecanice cu flexibilitate, rezistenţă la îmbătrînire, la sfîşiere şi la abraziune ale produsului finit.

Cercere de brevet nr.: 129 027
Data înregistrării: 11.07.87
Data înregistrării: 27.11.89
Int.Cl.[4]: C 08 L 9/00

Solicitant; Titular: Întreprinderea de Talpă şi Încălţăminte din Cauciuc, Drăgăşanj, judeţul Vîlcea

ALEXANDRU WOINAROSCHY

# Simularea dinamică a proceselor de extracţie lichid-lichid, cu solvenţi nemiscibili

C.Z.: 66.061.51

*Pe baza modelului propus şi a algoritmului corespunzător de rezolvare, în cadrul lucrării s-au simulat, pentru o aplicaţie exemplificativă, regimurile transzitorii de pornire şi de răspuns la apariţia de fluctuaţii ale parametrilor procesului. Concluzia cea mai importantă desprinsă din rezultatele obţinute constă în faptul că viteza răspunsului dinamic al proceselor de extracţie lichid-lichid se situează între cea a celor de absorbţie (mai rapide) şi cea a celor de rectificare (mai lente). Conţinutul lucrării este util conducerii corecte în regim dinamic a respectivelor procese, mai ales în cazul implementării calculatoarelor de proces.*

*Starting from the proposed model and the corresponding algorithm, the paper presents the simulation of the starting and response transitory regimes at the appearance of the fluctuations of the process parameters. The main conclusion consists in the fact that the speed of the dynamic response of the liquid extraction processes is to be found between that of the absorption ones (faster) and that of the rectification ones (slower). The paper is useful for the accurate direction of the respective processes in a dynamic regime especially in the case of operation computer control implementation.*

*На основе предложенной модели и соответствующего алгоритма решения, в рамких работы были симулированы с целью примерного применения, переходные режимы при начале и в ответ на флуктуации параметров, процесса. Важнейший вывод из полученных результатов состоит в том факте, что скорость динамического ответа процессов экстракции жидкость-жидкость находится между скоростью процессов абсорбции (более быстрых) и скоростью процессов ректификации (более медленных). Работа полезна для правильного ведения упомянутых процессов в динамическом режиме, особенно в случае внедрения компьютеров процесса.*

Modelarea proceselor de extracţie lichid-lichid reprezintă un subiect mai puţin abordat în literatura de specialitate; referitor la dinamica respectivelor procese nu există informaţii asupra existenţei unor tratări teoretice. În acest context, în această lucrare se prezintă un mod de abordare care, deşi simplificat, conduce la rezultate consistente din punct de vedere teoretic şi concordante cu practica exploatării, permiţînd şi posibilităţi de dezvoltare ulterioară. Chiar şi în forma expusă, modelul propus poate fi utilizat în practica conducerii corecte în regim dinamic a procesului în unităţi multiple de contact (coloane cu talere sau extracţie multiplă în contracurent).

Dr. ing. ALEXANDRU WOINAROSCHY, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.

## Elaborarea modelului

În cele ce urmează se consideră extracţia cu solventul selectiv $S$ a componentului $B$ din amestecul omogen $A + B$ în coloane cu talere sau în instalaţii cu unităţi de extracţie distincte (amestecator-decantor) în contracurent. Se formulează următoarele ipoteze simplificatoare:

1) ambele faze sînt în fiecare unitate de contact perfect amestecate;

2) se neglijează cantităţile de solvent $S$ din faza de rafinat şi de component $A$ din faza de extract, transferul de masă interfazic fiind exclusiv cel al componentului $B$:

3) se consideră constante reţinerile molare de component $A$ şi solvent $S$ în respectivele faze pentru toate unităţile de contact.

În general, diametrele coloanelor cu talere folosite în extracţie sînt destul de mari, putînd apare abateri de la curgerea cu amestecare perfectă (zone

stagnante, trasee de scurtcircuit). De asemenea, o serie de amestecuri ternare se pot abate sensibil de la cerințele celei de-a doua ipoteze. Totuși, ipotezele anterioare pot fi considerate raționale și în limita de precizie dată de posibilitățile de evaluare a transferului de masă interfazic.

Uzual, referirile la fiecare fază se fac în funcție de dispersie [1, 2], respectiv se folosesc noțiunile de fază continuă și de fază dispersă. În cadrul de față, pentru a nu impune dispersia uneia din faze se va denumi, în funcție de produsele finale, faza de rafinat pe cea conținînd componentul $A$ și faza de extract pe cea conținînd solventul $S$.

În conformitate cu ipotezele anterioare și cu schema fluxurilor de materiale pentru o unitate de contact $j$ (fig. 1), acumularea de component $B$ în fiecare fază aflată în regim nestaționar este rezultatul sumei algebrice a debitelor corespunzătoare intrate, ieșite și transferate interfazic. În consecință, se poate scrie:

— bilanțul componentului $B$ în faza de rafinat:

$$\overline{N}_A \frac{dX_{Bj}}{dt} = L_A (X_{Bj+1} - X_{Bj}) - N_{Bj} \qquad (1)$$

— bilanțul componentului $B$ în faza de extract:

$$\overline{N}_S \frac{dY_{Bj}}{dt} = L_S (Y_{Bj-1} - Y_{Bj}) + N_{Bj} \qquad (2)$$

Fluxul de component $B$ ce se transferă interfazic în unitatea de contact $j$ se exprimă prin relația generală a transferului de masă:

$$N_{Bj} = K_Y S_t \overline{\Delta Y}_{Bj} \qquad (3)$$

În ipotezele amestecării perfecte în unitatea de contact $j$ și variației liniare a concentrației fazei de extract de la o unitate la cea următoare, forța medie de acțiune $\overline{\Delta Y}_{Bj}$ se calculează după cum urmează [3]:

$$\overline{\Delta Y}_{Bj} = \frac{Y_{Bj} - Y_{Bj-1}}{\ln \dfrac{Y^*_{Bj} - Y_{Bj-1}}{Y^*_{Bj} - Y_{Bj}}} \qquad (4)$$

unde concentrația la echilibru a componentului $B$ în faza de extract $Y^*_{Bj}$ se exprimă în funcție de concentrația sa în faza de rafinat $X_{Bj}$ prin ecuații de corelare a valorilor experimentale pentru fiecare caz concret în parte:

$$Y^*_{Bj} = f(X_{Bj}) \qquad (5)$$

Reținerile molare medii de component $A$ și solvent $S$, $\overline{N}_A$ și $\overline{N}_S$ se calculează în funcție de volumul ocupat de fiecare din acești componenți într-o unitate de contact (respectiv volumul fiecărei faze), de densitățile și masele moleculare ale acestora.

**Algoritmul de calcul**

Simularea variației în timp a concentrației în fiecare fază a componentului extras $B$ necesită integrarea numerică a sistemului de $2n$ ecuații diferențiale ordinare (1)—(2), unde $n$ reprezintă numărul de unități de contact, cu impunerea condițiilor inițiale pentru variabilele $X_{Bj}$ și $Y_{Bj}$.

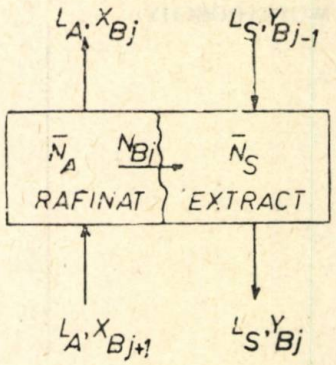



Fig. 1. Unitatea de contact $j$ cu fluxurile incidente și emergente.

În cadrul aplicației ce va fi expusă în lucrare s-a folosit metoda Runge—Kutta de ordinul IV, cu pasul de integrare modificat interactiv, valoarea sa inițială fiind de 1 s.

**Aplicație numerică**

S-a considerat procesul de extracție a acetonei dintr-o soluție apoasă folosind drept solvent tricloretanul. Deci, semnificația notațiilor componenților este $A$ — apă; $B$ — acetonă; $S$ — tricloretan.

Pe baza datelor experimentale referitoare la concentrațiile celor două faze la echilibru [4] s-a obținut cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate următoarea ecuație de corelare [5]:

$$Y^*_B = 12{,}762\, X_B - 3{,}732\, X_B^2 \qquad (6)$$

Pe domeniul de valori $X_B$ din cadrul aplicației, relația prezintă o eroare relativă medie de 3,3% și maximă de 11%.

Se consideră că procesul decurge într-o coloană cu 10 talere având diametrul de 2 m. Valorile propuse debitelor și coeficientului de transfer de masă sînt în concordanță cu valorile recomandate de T r e y b a l [2] și practicate uzual industrial pentru vitezele fictive ale celor două faze. Valorile constantelor numerice din aplicație sînt expuse în tabelul 1.

**Tabelul 1**

| Parametru | Valoare |
|---|---|
| Debitul molar de component $A$, kmol/h | 300 |
| Debitul molar de solvent $S$, kmol/h | 64,41 |
| Concentrația componentului $B$ la alimentare în faza de rafinat, proc. masice | 40 |
| Concentrația componentului $B$ la alimentare în faza de extract, proc. masice | 0 |
| Reținerea molară medie de component $A$ a unității de contact, kmol | 1,888 |
| Reținerea molară medie de solvent $S$ a unității de contact, kmol | 0,355 |
| Suprafața de transfer de masă a unității de contact, m² | 2,247 |
| Coeficientul total de transfer de masă raportat la faza de extract, kmol/m² h$\Delta Y$ | 1,88 |

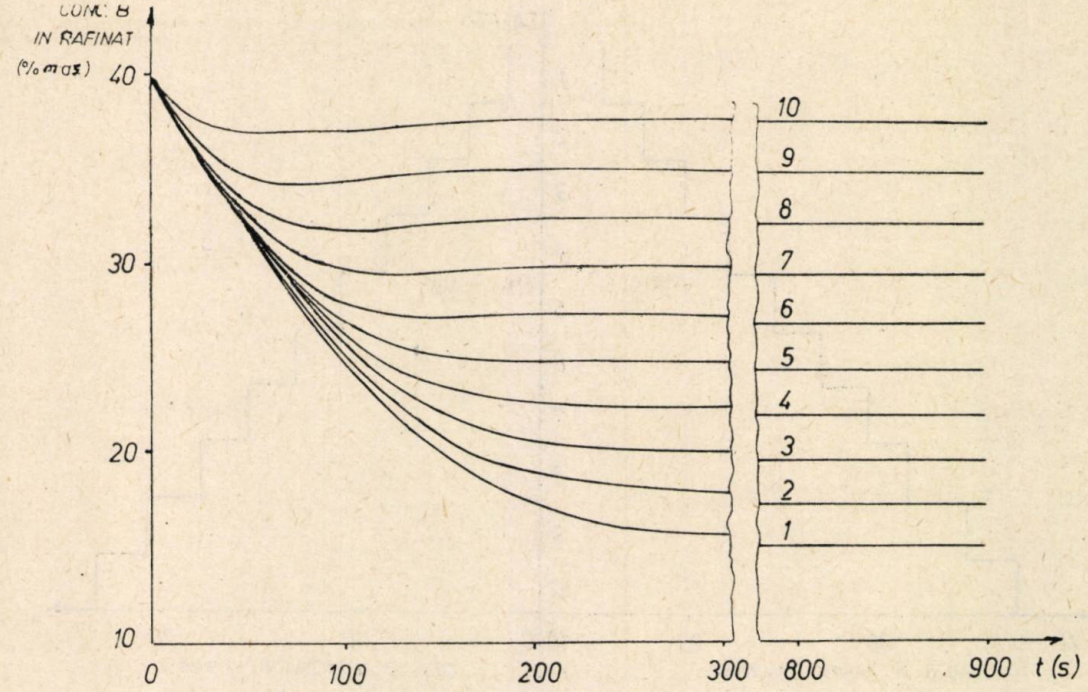



Fig. 2. Variația în cursul perioadei de pornire a concentrației componentului *B* în rafinat (cifrele de pe curbe indică numărul talerului).

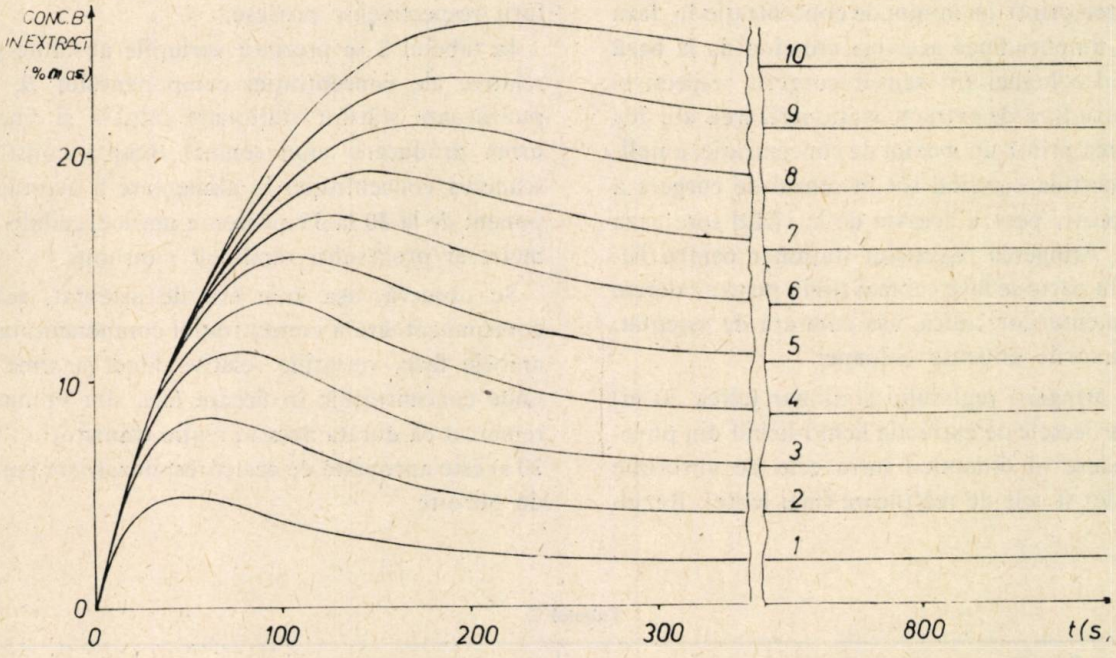



Fig. 3. Variația în cursul perioadei de pornire a concentrației componentului *B* în extract (cifrele de pe curbe indică numărul talerului).

S-au efectuat simularea numerică a perioadei de pornire a procesului pînă la atingerea regimului staționar, precum și simularea unui regim tranzitoriu, corespunzător unei fluctuații sub formă de semnal-treaptă pe concentrația de intrare în coloană a componentului *B*.

În figurile 2 și 3 sînt reprezentate variațiile în timp ale concentrațiilor componentului *B* exprimate (pentru o mai bună înțelegere) sub formă de procente gravimetrice. Condițiile inițiale corespund cu concentrația alimentării. Concentrațiile corespunzătoare atinse la regim staționar sînt redate în figura 4.

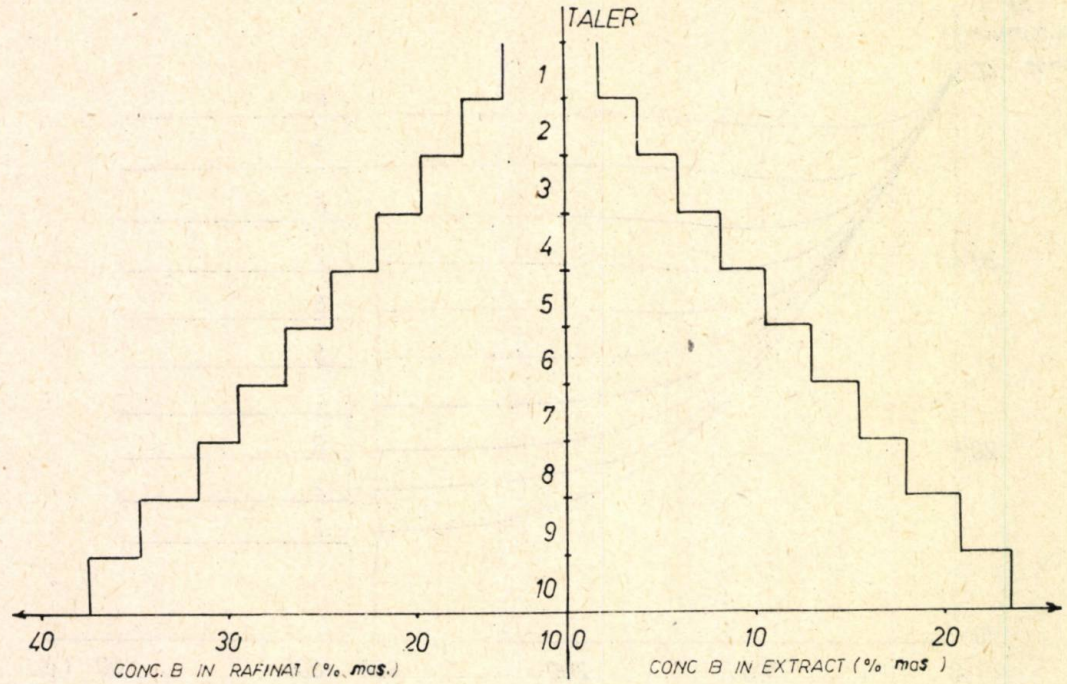



Fig. 4. Concentrațiile componentului *B* în regim staționar în cele două faze în lungul coloanei.

Se observă că staționarizarea procesului se face prin trecerea printr-un minim de concentrație în faza de rafinat, amplitudinea acestuia crescînd de la bază către vîrful coloanei (în sensul curgerii respectivei faze). Pentru faza de extract, staționarizarea are loc prin trecerea printr-un maxim de concentrație, amplitudinea acestuia crescînd tot în sensul de curgere a fazei (respectiv pentru aceasta de la vîrful spre baza coloanei). Atingerea regimului staționar pentru fiecare fază în parte se face cel mai tîrziu pentru talerele opuse alimentărilor, adică, așa cum era de așteptat, pentru fluxurile efluente coloanei.

Durata atingerii regimului staționar (circa 20 m) plasează procesele de extracție lichid-lichid din punctul de vedere al dinamicii între cele de absorbție (mai rapide) și cele de rectificare (mai lente). Rezultatul obținut este în concordanță cu practica exploatării respectivelor procese.

În tabelul 2 se prezintă variațiile absolute și cele relative ale concentrației componentului *B*, corespunzătoare stărilor staționare inițială și finală, în urma producerii unui semnal treaptă constînd în scăderea concentrației la alimentare a acestui component de la 40 la 35 procente masice, ceilalți parametri ai procesului rămînînd constanți.

Se observă, așa cum era de așteptat, scăderea corespunzătoare a concentrației componentului *B* în ambele faze, variațiile relative fiind maxime acolo unde concentrațiile în fiecare fază sînt minime. De remarcat că durata acestui regim tranzitoriu (22 min 20 s) este apropiată de cea corespunzătoare perioadei de pornire.

**Tabelul 2**

| Taler | Conc. *B* în rafinat în regimul staționar inițial, % masice | Variația abs. a conc. *B* în rafinat, % masice | Variația rel. a conc. *B* în rafinat, % | Conc. *B* în extract în reg. staționar inițial, % masice | Variația abs. a conc. *B* în extract, % masice | Variația rel. a conc. *B* în extract, % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 15,15 | −2,65 | −17,49 | 1,92 | −0,37 | −19,27 |
| 2 | 17,29 | −2,95 | −17,06 | 3,91 | −0,74 | −18,92 |
| 3 | 19,53 | −3,25 | −16,64 | 6,02 | −1,12 | −18,60 |
| 4 | 21,87 | −3,54 | −16,18 | 8,24 | −1,50 | −18,20 |
| 5 | 24,29 | −3,82 | −15,72 | 10,56 | −1,87 | −17,70 |
| 6 | 26,79 | −4,08 | −15,22 | 12,99 | −2,25 | −17,32 |
| 7 | 29,35 | −4,32 | −14,71 | 15,50 | −2,60 | −16,77 |
| 8 | 31,97 | −4,53 | −14,16 | 18,10 | −2,95 | −16,29 |
| 9 | 34,63 | −4,72 | −13,62 | 20,76 | −3,27 | −15,75 |
| 10 | 37,31 | −4,88 | −13,07 | 23,48 | −3,56 | −15,16 |

## Concluzii

Rezultatele obținute în baza modelului de simulare a proceselor de extracție lichid-lichid propus în cadrul lucrării sînt justificate din punct de vedere teoretic. O verificare mai completă a acestuia pe cale experimentală este posibilă datorită răspunsului dinamic suficient de lent al acestor procese.

O direcție de dezvoltare a modelului propus constă în exprimarea cantitativă a dependenței coeficientului de transfer de masă de parametrii procesului: vitezele fazelor, compozițiile acestora, modul de dispersie etc. Din păcate, literatura de specialitate este săracă în astfel de informații. Respectiva dezvoltare ar permite căutarea unor regimuri tranzitorii favorabile, care să amplifice transferul de masă, generate, de exemplu, prin fluctuații periodice (oscilații) ale unor parametri (debite, concentrații).

### Notații

$K_Y$ — coeficient total de transfer de masă raportat la faza de extract, kmol/m²sΔY.

$L_A$, $L_S$ — debitele molare de component $A$, respectiv $S$, kmol/s.

$\overline{N}_A$, $\overline{N}_S$ — reținerea (zestrea) molară medie de component $A$, respectiv $S$ a unității de contact, kmol.

$N_{Bj}$ — fluxul de component $B$ ce se transferă interfazic în unitatea de contact $j$, kmol/s.

$S_t$ — suprafața de transfer de masă a unității de contact, $m^2$.

$t$ — timpul, s.

$X_{Bj}$, $Y_{Bj}$ — raportul molar al componentului $B$ în faza de rafinat, respectiv de extract a unității de contact $j$.

$Y^*_{Bj}$ — raportul molar al componentului $B$ la echilibru în faza de extract a unității de contact $j$.

$\overline{\Delta Y}_{Bj}$ — forța medie de acțiune a transferului de masă corespunzătoare unității de contact $j$.

### Bibliografie


1. TREYBALL, R. E., „Liquid Extraction", Mc.Graw-Hill, New York, 1951.
2. TREYBALL, R. E., „Mass Transfer Operations", Mc.Hraw-Hill, New York, 1955.
3. BRATU, EM. A., „Operații unitare în ingineria chimică", 3, Ed. Tehnică București, 1985.
4. FLOAREA, O., SMIGELSCHI, O., „Calcule de operații și utilaje în chimică'," industria Ed. Tehnică, București, 1966.
5. WOINAROSCHY, A., MIHAI, M., ISOPESCU, R., „Optimizarea, proceselor din industria chimică. Exemple și aplicații", Ed. Tehnică, București, 1990.



Intrat în redacție: 15.XII.1989


# brevete

## PROCEDEU DE ÎNDEPĂRTARE SIMULTANĂ A CIANURILOR ȘI A FORMALDEHIDEI DIN DIVERȘI EFLUENȚI

**Brevet RO nr. 96 010**

Procedeul, conform invenției, propune îndepărtarea simultană a $CN^-$ și $CH_2O$ și totodată, epurarea unor compuși organici și anorganici prezenți în context.

Îndepărtarea compușilor nedoriți se realizează în două trepte de epurare, după cum urmează:

— în treapta fizico-chimică are loc condensarea $CH_2O$ cu $CN^-$ la raportul la care aceștia rezultă din procesul de sinteză a acidului 1-naftilacetic;

— treapta biologică în care compușii de condensare rezultați, reactanții nereacționați și compușii care nu participă la prima treaptă a procesului sînt îndepărtați pînă la concentrații sub limita lor de detecție.

Față de procedeele cunoscute, cel propus realizează o epurare totală a compușilor organici, a $CN^-$ și parțială a compușilor anorganici fără un alt consum de reactivi în afara agentului de alcalinizare. Au fost stabiliți parametrii de lucru care au permis îndepărtarea compușilor prezenți în apele reziduale evacuate din sinteza acidului 1-naftilacetic.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— condensarea $CN^-$ și $CH_2O$ are loc la raportul molar care rezultă din amestecarea surselor poluate chiar în raportul debitelor acestora;

— contextul impurificatorilor organici ai efluentului treptei fizico-chimice de epurare permite desfășurarea cu bune rezultate a treptei biologice de epurare chiar în cazul în care $CN^-$ și $CH_2O$ nu au fost complet transformați în procesul de condensare;

— prin conținutul de compuși anorganici al efluenților se elimină consumul de substanțe biogene la treapta biologică de epurare.


Cerere de brevet nr.: 125546
Data înregistrării: 26.11.86
Data publicării: 10.11.89
Int. Cl.[4]: C 02 F 1/58



Solicitant: Institutul de Cercetări și Proiectări pentru Epurarea Apelor Reziduale, București
Titular: Întreprinderea de Medicamente „Terapia", Cluj-Napoca

ALEXANDRU NACU
DOINA BÎLBĂ
OANA LEONTE

# Determinarea paladiului din catalizatori pe bază de alumină prin spectrometrie de absorbţie atomică

C.Z.: 543.54:66.097.3:546.98

*Pentru determinarea cantitativă a paladiului din catalizatori pe bază de alumină s-a utilizat spectrometria de absorbţie atomică. Rezultatele obţinute prin metoda curbei de etalonare (în condiţii identice cu cele impuse de probe) şi prin metoda adaosului sînt concordante, precise, indiferent de modul de dezagregare a probelor.*

*For the quantitative determination of the palladium in alluminium based catalysts the atomic absorption spectrometry was used. The results obtained by the calibration curve method (under conditions identical to those imposed by the specimens) and by the addition method are consonant and accurate irrespective of the decomposition method applied to the specimens.*

*Для количественного определения палладия в катализаторах на основе оксида алюминия была использована атомно-абсорбционная спектрометрия. Результаты, полученные при помощи метода калибровочной кривой (в условиях идентичных с условиями задаваемыми пробами) и метод добавки являются совпадающими и точными, независимо от метода разложения проб.*

Pentru determinarea paladiului, în practica analitică, sînt frecvent utilizate metodele spectrometriei de absorbţie atomică. Astfel, paladiul se determină în flacără aer-acetilenă la diferite lungimi de undă (340,46, 324,27, 363,47, 367, 247,6, 244,6 nm), sensibilitatea metodei ajungînd pînă la 0,2 p.p.m. [1—5].

Dacă, din punctul de vedere al interferenţei, prin suprapunerea liniilor spectrale spectrometria de absorbţie atomică (SAA) poate fi considerată o metodă de înaltă selectivitate, din punctul de vedere al interferenţelor fizice şi chimice poate apărea o serie de erori determinate de natura şi compoziţia probei, de modul de solubilizare a acesteia, de condiţiile de lucru.

În lucrare sînt prezentate rezultatele obţinute la determinarea prin spectrometrie de absorbţie atomică a paladiului (metoda curbei de etalonare şi metoda adaosului) din probe de catalizatori pe bază de alumină, în funcţie de metoda de dezagregare a probei, de natura şi de concentraţia acizilor utilizaţi. Pe baza rezultatelor obţinute, se recomandă metoda optimă de dezagregare, elaborîndu-se şi procedeele de determinare a paladiului prin metoda SAA.

Dr. chim. ALEXANDRU NACU şi dr. chim. DOINA BÎLBĂ, Institutul Politehnic — Iaşi. Facultatea de Chimie Industrială.
Dr. ing. OANA LEONTE, ICECHIM — Bucureşti. Centrul de Chimie Fizică.

## I. Partea experimentală

*Dezagregarea probelor de catalizatori*

Solubilizarea probelor de catalizatori pe bază de alumină constituie o problemă destul de dificilă. Dacă aluminele proaspăt preparate şi calcinate la temperaturi sub 500°C se solubilizează uşor cu acid clorhidric, pentru aluminele calcinate la temperaturi mai ridicate sau cele mai „vechi" este necesară topitura alcalină (borax, carbonat de sodiu etc.). Dezavantajul dezagregărilor în topitură constă în ridicarea fondului salin al probelor la peste 5%, ceea ce influenţează determinarea microelementelor prin metoda SAA. Chiar dacă trasarea curbei de etalonare se face în condiţii identice cu cele impuse de probă, pot apărea perturbări în pulverizarea probei, datorită variaţiei unor proprietăţi fizice ale soluţiei (densitate, viscozitate, tensiune superficială), perturbări în vaporizarea şi atomizarea probei în flacără, perturbări datorite difuziunii radiaţiilor primare în flacără, modificării parametrilor flăcării sau efectelor de ionizare [2, 6].

Din aceste motive, se preferă dezagregarea cu acizi, care pot fi obţinuţi într-un grad avansat de puritate, excesul lor fiind îndepărtat prin evaporare. Cele mai eficiente metode de solubilizare a probelor de alumină se bazează pe utilizarea acizilor sulfuric şi fosforic, separat [7, 8] sau în amestec [9].

*Dezagregarea acidă în spațiu deschis*

Pentru solubilizarea unor probe de catalizatori cu paladiu depus pe alumină se procedează astfel: circa 0,2 g catalizator fin mojarat se aduc cantitativ într-un pahar de sticlă, se tratează cu 5—10 ml „reactiv de dezagregare" și se încălzesc pe baie de nisip pînă la dizolvarea completă a aluminei. Se adaugă apoi 1 ml acid clorhidric concentrat, 1 ml perhidrol (pentru aducerea în soluție a paladiului metalic) și se fierbe pînă la îndepărtarea completă a perhidrolului. Soluția obținută se diluează cu apă bidistilată la flacon cotat de 100 ml și ea servește pentru analiză. Ca „reactivi de dezagregare" s-au utilizat cu bune rezultate: $H_2SO_4$ 1:1, amestec $H_2SO_4$:$H_3PO_3$ = 1:1 și triacid:$H_2SO_4$ (1:2):HCl: :$HNO_3$ = 71,5:21,5:7.

*Dezagregarea acidă sub presiune*

O modalitate cu mult mai avantajoasă de solubilizare a probelor de catalizatori pe bază de alumină o constituie dezagregarea acidă sub presiune, care reduce considerabil atît timpul de dezagregare a probelor, cît și cantitatea de reactivi necesari [8, 10].

Proba de solubilizat (circa 0,2 g) se aduce cantitativ în paharul de teflon al unei bombe de dezagregare sub presiune și se tratează cu 3—4 ml. HCl 2:1 și 2—3 picături de perhidrol. După adăugarea reactivilor se închide etanș și se încălzește la 160°C (în etuvă electrică) timp de 1 oră. După răcire la temperatura camerei, bomba de dezagregare sub presiune se deschide, iar soluția din paharul de teflon se trece cantitativ într-un balon cotat de 100 ml și se supune analizei.

*Determinarea paladiului prin metoda SAA*

Determinarea conținutului de paladiu în soluțiile acide obținute la dezagregarea probelor de catalizatori s-a efectuat prin metoda SAA, lucrînd cu un aparat de tip SP 90 A UNICAM, cu compresor de aer SP 93, prevăzut cu sursă spectrală cu catod scobit pentru paladiu ($\lambda$ = 247,6 nm, curent 15 mA) și arzător laminar de absorbție în flacără aer-acetilenă (debit aer = 5 l/min, debit acetilenă = 1 l/min).

Pentru prepararea soluțiilor-etalon de paladiu s-a folosit o soluție de clorură de paladiu, $PdCl_2$ în HCl 0,1 M, standardizată gravimetric (precipitare cu dimetilglioximă), cu un conținut de 200 μg Pd/ml.

**Rezultate și discuții**

Determinarea paladiului din probe de catalizatori prin SAA s-a efectuat comparativ prin două metode cantitative: metoda curbei de etalonare și metoda adaosului.

În vederea stabilirii condițiilor optime de analiză (SAA — metoda curbei de etalonare), s-a studiat influența suportului catalitic (alumină), precum și a naturii și concentrației acizilor utilizați la dezagregarea probelor, asupra absorbției (semnal analitic, S) paladiului.

*Influența aluminiului*

Deoarece elementul major al probelor supuse analizei este aluminiul, s-a studiat influența acestuia asupra semnalului analitic al paladiului.

Determinările efectuate în soluții cu un conținut de 10 μg Pd/ml, în care s-au adăugat cantități crescătoare de aluminiu (maxim 0,2%), indică o ușoară creștere a semnalului analitic al paladiului (tabelul 1), variație ce se încadrează, de fapt, în limitele erorilor experimentale.

Pentru a compensa interferența suportului catalitic (aluminiului) asupra determinării paladiului, în probele pentru curba de etalonare se va adăuga clorură de aluminiu, astfel încît concentrația în aluminiu a soluțiilor să fie de circa 1 000 μg/ml.

**Tabelul 1**

INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI ALUMINIULUI ASUPRA DETERMINĂRII PALADIULUI PRIN METODA SAA

| Nr. probă | μg Pd/ml | μg Al/ml | Semnal analitic |
|---|---|---|---|
| 1 | 10,0 | 0 | 17,0 |
| 2 | 10,0 | 250,0 | 18,0 |
| 3 | 10,0 | 500,0 | 18,0 |
| 4 | 10,0 | 1000,0 | 17,5 |
| 5 | 10,0 | 1500,0 | 18,0 |
| 6 | 10,0 | 2000,0 | 17,0 |

*Influența naturii și concentrației acidului*

Pentru a se stabili mărimea interferențelor analitice introduse de acizii utilizați la dezagregarea probelor de catalizatori, s-a efectuat o serie de determinări în soluții cu conținut cunoscut de paladiu (10 μg Pd/ml), în care s-au introdus cantități crescătoare din unul dintre acizii concentrați: HCl (36%), $H_2SO_4$ (97%), $H_3PO_4$ (86%).

Datele experimentale, prezentate în figura 1, indică o ușoară creștere a semnalului analitic al paladiului pentru conținuturi de pînă la 6 ml acid concentrat/

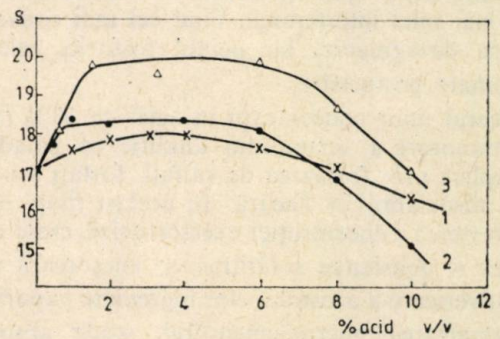



Fig. 1. Influența concentrației acidului asupra semnalului analitic al paladiului:
1) HCl; 2) $H_2SO_4$; 3) $H_3PO_4$

**Tabelul 2**

CURBA DE ETALONARE LA DETERMINAREA PALADIULUI ÎN PREZENȚA $Al^{3+}$ ȘI HCl, PRIN METODA SAA

| $n$ | $x$ = μg Pd/ml | $y$ = S (semnal analitic) | Rezultatele calculelor [11] | |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2,5 | 6,5 | $n = 8$; | $b = 2,44$; $a = 0,487$ |
| | | | $\Sigma x = 90$ | $y = a + bx = 0,487 + 2,44x$ |
| 2 | 5,0 | 12,5 | $x = 11,25$ | $x = C_x = \dfrac{y - 0,487}{2,44}$ |
| 3 | 7,5 | 19,0 | $(\Sigma x)^2 = 8\,100$ | $S_2^0 = 0,1192$; $S_0 = 0,3452$ |
| | | | $\Sigma x^2 = 1\,275$ | |
| 4 | 10,0 | 25,0 | $\Sigma xy = 3\,155$ | $t(95,\ 2,5,\ 6) = 2,447$ |
| 5 | 12,5 | 31,0 | $\Sigma y = 223,5$ | $\bar{y} \pm t\dfrac{S_0}{\sqrt{n}} = 27,937 \pm 0,29868$ |
| 6 | 15,0 | 37,0 | $\bar{y} = 27,937$ | $S_b^2 = 0,000454$; $S_b = 0,0213$ |
| | | | $(\Sigma y)^2 = 49\,952$ | |
| 7 | 17,5 | 43,5 | $\Sigma y^2 = 7\,807,75$ | $b \pm tS_b = 2,44 \pm 0,05212$ |
| | | | | $S_a^2 = 0,07235$; $S_a = 0,26899$ |
| 8 | 20,0 | 49,0 | | $a \pm t\,S_a = 0,487 \pm 0,6582$ |

**Tabelul 3**

DETERMINAREA PALADIULUI DIN CATALIZATORI PRIN METODA CURBEI DE ETALONARE (SAA)

| | Catalizator | Nr. det. | Pd, % | Rezultatele calculelor | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Deoxo proaspăt | 1 | 0,490 | $\bar{x} = 0,498$ | $\bar{x} \pm t\,S_m =$ |
| | | 2 | 0,499 | $S = 0,005597$ | $= 0,498 \pm 0,008905$ |
| | | 3 | 0,503 | $S_m = 0,0027988$ | $E_r = \pm 1,7883\%$ |
| | | 4 | 0,500 | $t_{(95\%,\ 3)} = 3,182$ | $P = 0,559$ |
| 2 | SI-I-DS1 | 1 | 0,512 | $\bar{x} = 0,510$ | $\bar{x} \pm t\,S_m =$ |
| | | 2 | 0,507 | $S = 0,002944$ | $= 0,510 \pm 0,004684$ |
| | | 3 | 0,508 | $S_m = 0,001472$ | $E_r = \pm 0,918\%$ |
| | | 4 | 0,513 | $t_{(95\%,\ 3)} = 3,182$ | $P = 1,0888$ |
| 3 | G-74 N | 1 | 0,452 | $\bar{x} = 0,457$ | $\bar{x} \pm t\,S_m =$ |
| | | 2 | 0,461 | $S = 0,004242$ | $= 0,457 \pm 0,006749$ |
| | | 3 | 0,460 | $S_m = 0,002121$ | $E_r = \pm 1,4768\%$ |
| | | 4 | 0,455 | $t_{(95\%,\ 3)} = 3,182$ | $P = 0,677$ |

100 ml soluție (v./v.), urmată de diminuarea absorbției paladiului la concentrații mai mari în acid.

Dintre acizii studiați, acidul clorhidric determină cele mai mici interferențe, fiind cel mai convenabil pentru dezagregare, iar acidul fosforic, cele mai însemnate perturbări.

Efectul unor concentrații în acizi de 10% (v./v.), de micșorare a semnalului analitic al paladiului, se explică prin formarea de sulfați, fosfați sau oxizi greu disociabili în flacără. În același timp, o dată cu creșterea concentrației acestor acizi, cresc viscozitatea și densitatea soluțiilor, se micșorează viteza de pulverizare a acestora, sînt îngreuiate vaporizarea și atomizarea microelementului, scade absorbția.

Pentru determinarea cu precizie a conținutului de paladiu în soluțiile acide de la dezagregare, va fi necesar ca soluțiile-standard să aibă aproximativ aceeași concentrație în acizi (etaloanele să conțină toți componenții probei de dozat).

*Metoda curbei de etalonare*

Datele experimentale obținute la trasarea curbelor de etalonare pentru paladiu prin spectrometrie de absorbție atomică, în condiții impuse de probele de analizat, indică o dispersie mică a punctelor pe dreaptă.

În tabelul 2 este dat un exemplu de calcul prin metoda celor mai mici pătrate a ecuației curbei de etalonare și a abaterii de la dreapta cea mai probabilă, la determinarea paladiului în prezența aluminiului din soluții clorhidrice.

Rezultatele experimentale obținute la determinarea paladiului în probe de catalizator (solubilizate în

**Tabelul 4**

INFLUENȚA CONDIȚIILOR DE DEZAGREGARE ASUPRA DETERMINĂRII PALADIULUI PRIN METODA CURBEI DE ETALONARE (SAA)

| | Procedeu de dezagregare a catalizatorului Deoxo proaspăt | Pd, % (valoare medie a patru determinări) |
|---|---|---|
| 1 | Dezagregare în bombă sub presiune, cu HCl | 0,498 |
| 2 | Dezagregare în spațiu deschis cu triacid ($H_2SO_4$ : HCl : $HNO_3$) | 0,493 |
| 3 | Dezagregare în spațiu deschis cu $H_2SO_4$ 1 : 1 | 0,496 |
| 4 | Dezagregare în spațiu deschis cu $H_2SO_4$ : $H_3PO_4$ | 0,492 |

bomba de dezagregare sub presiune cu acid clorhidric), pe baza curbei de etalonare prezentate, sînt date în tabelul 3.

După cum se constată, erorile relative se încadrează în limitele admise în determinările spectrometrice, precizia măsurătorilor variind între 0,56 și 1,088.

În tabelul 4 sînt sistematizate rezultatele obținute la determinarea paladiului din probe de catalizator Deoxo proaspăt, dezagregate prin diferite procedee (pentru fiecare probă s-a trasat curba de etalonare corespunzătoare).

După cum se constată, menținerea constantă a parametrilor măsurătorii, pregătirea curbelor de etalonare cu corecțiile determinate de natura și concentrația reactivului de dezagregare asigură obținerea unor rezultate concordante, precise, indiferent de modalitatea de dezagregare a probelor. Evident, din punctul de vedere al dezagregării, va fi preferată solubilizarea în bomba de dezagregare sub presiune, cu acid clorhidric.

*Metoda adaosului*

Deoarece substanțele interferente variază de la o probă la alta, în funcție de condițiile de dezagregare, metoda curbei de etalonare prezintă unele dificultăți în realizarea ei practică.

Metoda adaosului are avantajul de a elimina practic interferențele, condițiile de perturbare fiind

**Tabelul 5**

DETERMINAREA PALADIULUI DIN CATALIZATORI PRIN METODA ADAOSULUI

| | Catalizator | Pd, %, metoda adaosului | Pd, %, metoda curbei de etalonare |
|---|---|---|---|
| 1 | Deoxo proaspăt | 0,500 | 0,498 |
| 2 | Deoxo regenerat | 0,483 | 0,485 |
| 3 | 81 P | 0,461 | 0,453 |

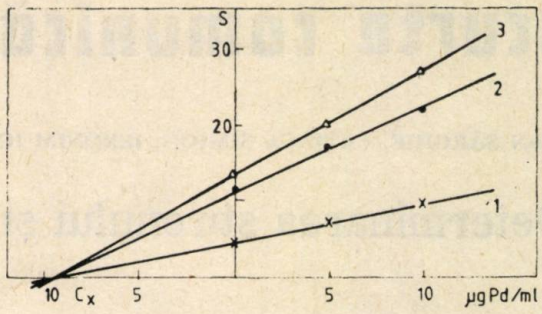



Fig. 2. Determinarea grafică prin metoda adaosului (SAA) a conținutului de paladiu în catalizator 81 P:
1) 0,485% Pd; 2) 0,460% Pd; 3) 0,465% Pd. Valoare medie = 0,461% Pd;
1 — dezagregare în $H_2SO_4$ 1:1; 2 — dezagregare în $H_2SO_4$:$H_3PO_4$ = 1:1;
3 — dezagregare în HCl 2:1 sub presiune.

aproximativ aceleași (influența exercitată de componenții probei asupra elementului de determinat este aceeași, atît pentru proba inițială, cît și după adăugarea soluției-etalon a elementului de dozat).

Determinările de paladiu din catalizatori, efectuate prin metoda adaosului și prelucrate prin calcul sau pe cale grafică (fig. 2), indică o bună concordanță a rezultatelor obținute, comparativ cu metoda curbei de etalonare (tabelul 5).

## Concluzii

S-a studiat influența condițiilor de dezagregare a probelor asupra determinării prin spectrometrie de absorbție atomică a paladiului din catalizatori pe bază de alumină.

Solubilizarea probelor în bombă de dezagregare sub presiune reduce considerabil atît timpul de dezagregare, cît și cantitatea de reactivi necesari.

Dacă interferența suportului catalitic ($Al_2O_3$) și a acidului clorhidric asupra semnalului analitic al paladiului este minoră, acidul sulfuric și acidul fosforic în concentrații mari determină scăderea absorbției paladiului. Utilizarea curbelor de etalonare cu corecțiile determinate de natura și concentrația reactivilor de dezagregare asigură obținerea unor rezultate exacte, precise, indiferent de modul de solubilizare a probelor. Metoda adaosului prezintă avantajul eliminării interferențelor, conducînd la rezultate concordante, comparativ cu metoda curbei de etalonare.

**Bibliografie**


1. CORDOȘ, E. și MANOLIU, C., „Spectrometria de absorbție și fluorescență atomică", Ed. Academiei București, 1984.
2. KARIAKIN, A. V. și GRIBOVSKAIA, I. F., „Metodî opticeskoi spectroscopii i liuminesțenții v analize prirodnîh i stocinîh vod", Izd. Himija, Moscova, 1987.
3. BEAMISH, F. E., LEWIS, C. L. și LOON, J. C., Talanta, **16**, nr. 1, 1969, p. 1.
4. FISCOVA, N. L., Zhur. Anal. Khim., **29**, nr. 11, 1974, p. 2 121.
5. IUDELEVICI, I. G., STARTEVA, E. A. și GORDEEV, G. A., Zav. lab., **48**, nr. 8, 1982, p. 23.
6. BARNETT, W. B., Anal. chem., **44**, nr. 4, 1972, p. 695.
7. OLIVERA, G., GARCIA, S. și BEZOMBE, A. M., Rev. fac. ing. quim. Univ. nac. Litoral, **47**, 1985, p. 35, p. 45. Ref. Zhur. 21 G, 215, 1988, Idem, 21 G, 1988, p. 216.
8. HOMEJER, E. H. și KOT, R. J., I.C.P. Inf. Newslett, **13**, nr. 11, 1988, p. 716, Ref. Zhur., 22 G, 1988, p. 234.
9. FERLAND, P., Idem, **13**, nr. 11, 1988, p. 714, Ref. Zhur. 22 G, 1988, p. 233.
10. MANOLIU, C. și ZUGRĂVESCU, P., Dezagregarea sub presiune în chimia analitică, Ed. Tehnică, București, 1988.
11. CEAUȘESCU, D., „Utilizarea statisticii matematice în chimia analitică", Ed. Tehnică, București, 1982.


Intrat în redacție: 11.X.1989

# scurte comunicări

IOAN SÂRGHIE, CATINCA SIMION, IERONIM ICHIM

# Determinarea stirenului și α-metilstirenului din aerul poluat

Controlul analitic al poluanților atmosferici constituie o problemă de importanță deosebită. În preajma instalațiilor industriale de obținere a stirenului și α-metilstirenului, aerul atmosferic poate fi poluat cu acești componenți organici.

Stirenul și α-metilstirenul pot fi separați și determinați gaz-cromatografic [1—3] și determinați spectrofotometric [4—7].

În această lucrare se propun metode de separare și analiză cantitativă a stirenului și α-metilstirenului din probe de aer poluat adsorbite pe cărbune activ și desorbite prin extracție cu tetraclorură de carbon. Extractul obținut a fost utilizat pentru analiza cantitativă a stirenului și α-metilstirenului.

## Partea experimentală

*Materiale și aparate*

— cărbune activ;
— tetraclorură de carbon;
— apiezon L 10% depus pe Chromosorb BWAW 80—100 mesh;
— soluție de stiren $3{,}96 \cdot 10^{-3}$ M în tetraclorură de carbon;
— soluție de α-metilstiren $7{,}70 \cdot 10^{-3}$ în tetraclorură de carbon;
— soluție de brom 0,0216 M în tetraclorură de carbon;
— butelie de azot lichid;
— coloană de oțel inoxidabil de 1 m lungime și 3,0 mm diametru;
— cromatograf CHROMATRON GCHF 18-3;
— spectrofotometru VSU-2.

S-au trasat curbele de etalonare gaz-cromatografice pentru stiren, α-metilstiren și pentru amestecul stiren—α-metilstiren. Proba de aer poluat a fost adsorbită pe cărbune activ. Desorbția s-a efectuat prin extracție cu tetraclorură de carbon, timpul de contact fiind de 60 min. Soluția de stiren și α-metilstiren s-a cromatografiat și componenții s-au determinat din graficul de etalonare.

Metoda spectrofotometrică se bazează pe adiția bromului la legătura dublă a catenei laterale a stirenului și α-metilstirenului și determinarea excesului de brom prin folosirea unei curbe de etalonare spectrofotometrice pentru brom ($\lambda = 420$ nm).

Dr. chim. IOAN SÂRGHIE și dr. chim. CATINCA SIMION, Institutul Politehnic — Iași Facultatea de Tehnologie Chimică.
Chim. IERONIM ICHIM, Institutul de Igienă — Iași.

## Rezultate și discuții

a. *Metoda gaz-cromatografică*

Introducînd în coloană cantități variabile de stiren și α-metilstiren și amestec de acești componenți se obțin picuri cu înălțimi variabile (h) ce au servit la trasarea curbelor de etalonare, prezentate în figura 1.

Pentru a se verifica dacă adsorbția pe cărbune activ și respectiv desorbția stirenului și α-metilstirenului este cantitativă s-a procedat astfel: pe o probă de 5 g cărbune activ (pulbere) s-a pipetat 1 ml soluție de stiren și α-metilstiren, s-a omogenizat, în vase închise, timp de o oră, după care s-au umectat cu 10 ml $CCl_4$, s-au centrifugat și în soluția obținută s-a determinat cromatografic conținutul de stiren și α-metilstiren folosind curbele de etalonare din figura 1. Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabelul 1.

Din tabelul 1 se constată că adsorbția componenților pe cărbune activ și desorbția lor cu tetraclorură de carbon este eficientă. Extracția stirenului și α-metilstirenului de pe cărbune activ cu tetraclorură de carbon nu este influențată de temperatură în intervalul 20—50°C.

b. *Metoda spectrofotometrică*

S-a studiat viteza reacțiilor de bromurare a stirenului și α-metilstirenului (fig. 2 și 3) din care rezultă că bromurarea totală a stirenului în tetraclorură de carbon are loc în 50 min, iar bromurarea totală a α-metilstirenului în tetraclorură de carbon are loc în 6—7 min.

Folosind curba de etalonare a bromului în tetraclorură de carbon (fig. 4), prin spectrofotometrarea soluției de α-metilstiren — exces de brom în $CCl_4$, după 7 min de la amestecarea soluțiilor și a soluției stiren — exces de brom în $CCl_4$, după 50 min de la amestecarea soluțiilor, se calculează conținutul celor doi componenți în probă.

Din studiul vitezei reacției de bromurare a amestecului celor doi componenți (fig. 5) se deduce că aceștia pot fi determinați cu aceeași exactitate și atunci cînd sînt în amestec.

Stirenul și α-metilstirenul în amestec pot fi determinați spectrofotometric direct astfel: cantități variabile din soluția ce conține amestecul celor doi componenți și o cantitate constantă de brom, în exces, se spectrofotometrează după 6—7 min de la amestecarea soluțiilor, trasîndu-se curba de etalonare pentru α-metilstiren (fig. 6) și aceleași soluții se spectrofotometrează după 50—60 min de la amestecare, trasîndu-se curba de etalonare pentru stiren (fig. 7).

Folosindu-se metoda gaz-cromatografică și metoda spectrofotometrică directă, s-a determinat conținutul de stiren și α-metilstiren în zonele peruzinale ale Combinatului Borzești, găsindu-se valori concordante prin ambele metode (tabelul 2).

## Concluzii

Prin metoda cromatografiei de repartiție gaz-lichid cît și prin metoda spectrofotometrică, stirenul și α-metilstirenul pot fi determinați din aerul poluat cu o eroare de 3—6%.

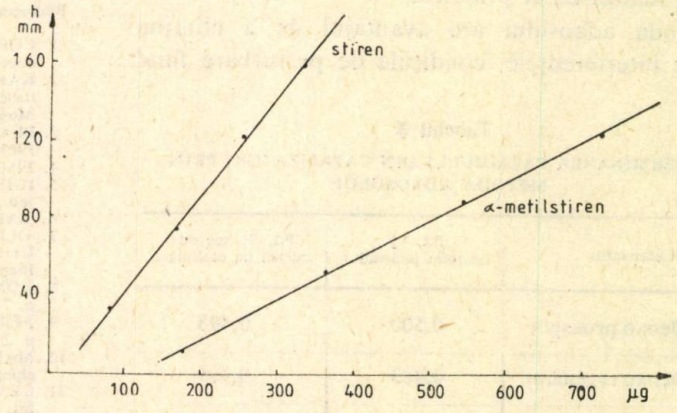



Fig. 1. Curba de etalonare gaz-cromatografică a amestecului stiren — α — metilstiren.

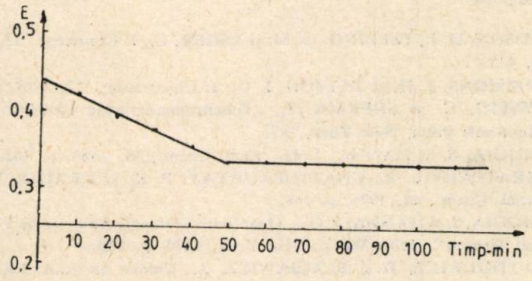



Fig. 2. Viteza reacţiei de bromurare a stirenului în $CCl_4$.

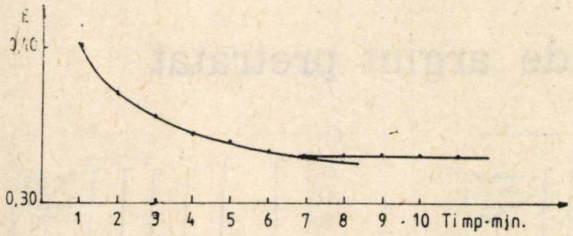



Fig. 3. Viteza reacţiei de bromurare a α-metilstirenului în $CCl_4$.

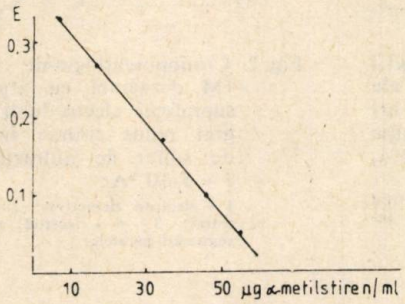



Fig. 4. Curba de etalonare spectrofotometrică a bromului în $CCl_4$.

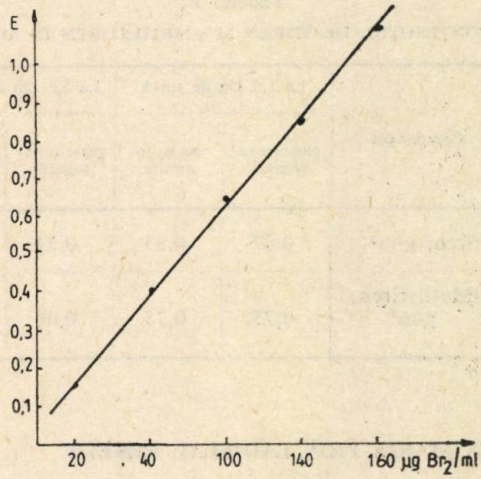



Fig. 5. Viteza reacţiei de bromurare a amestecului stiren—α—metilstiren în $CCl_4$.

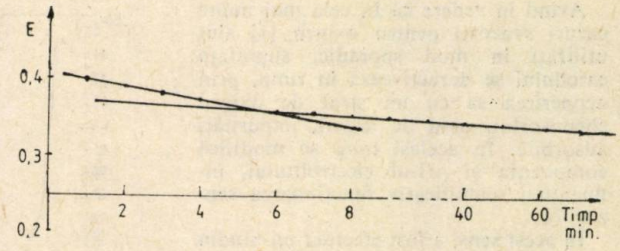



Fig. 6. Curba de etalonare spectrofotometrică a α—metilstirenului.

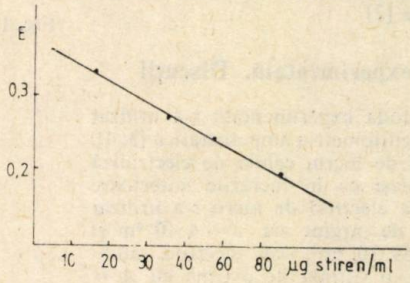



Fig. 7. Curba de etalonare spectrofotometrică a stirenului

**Tabelul 1**

ADSORBŢIA ŞI DESORBŢIA STIRENULUI ŞI α-METILSTIRENULUI PE CĂRBUNE ACTIV

| Nr. det. | Component adsorbit, g | Cărbune activ, g | $CCl_4$, ml | Injectat, µl | h, mm | deosrbit, µg | Component desorbit, g | $\varepsilon_r$, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Stiren 0,04118 | 5 | 10 | 2 | 38 | 85 | 0,0425 | −3,20 |
| 2 | Stiren 0,04118 | 5 | 10 | 7 | 139 | 278 | 0,0398 | +3,35 |
| 3 | α-Metilstiren 0,0909 | 5 | 10 | 4 | 49 | 342 | 0,0855 | +5,94 |
| 4 | α-Metilstiren 0,0909 | 5 | 10 | 6 | 87 | 527 | 0,0878 | +3,41 |

Tabelul 2

CONȚINUTUL DE STIREN ȘI α-METILSTIREN ÎN AER

| Nr. crt. | Component | La 1,5 km de sursă | | La 3,5 km de sursă | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | gaz-cromatografic | spectrofotometric | gaz-cromatografic | spectrofotometric |
| 1 | Stiren, g/m³ | 0,87 | 0,85 | 0,34 | 0,32 |
| 2 | α-Metilstiren, g/m³ | 0,75 | 0,75 | 0,08 | 0,07 |


Bibliografie

1. SISSON, D. J., TELLING, G. M. și VSHER, C., J. Cromatog., 33, 1968. p. 435.
2. SIMMONS, J. H. și TATTON, J. O., J. Chromatog., 27, 1967, p. 253.
3. ZWEIG, C. și SHERMA, J., „Gaschromatographic Analysis", VI, Academic Press, New York, 1973.
4. SIGGIA, S. și HANNA, J. G., Anal. Chem., 35, 1963, p. 362.
5. KRATOCHVIL, B., CHATTOPADHYAY, P. K. și KRAUSE, R. D., Anal. Chem., 48, 1976, p. 568.
6. SIGGIA, S. și HANNA, J. G.,„Quantitative Organic Analysis via Functional Groups", John Wiley, New York, 1979, p. 828.
7. DUTKIEWICZ, T. și BLACJAWICZ, A.. Chimia analitică, 13, 1968. p. 299.


Intrat în redacție: 6.II.1989

ELENA MARIA PICĂ, LADISLAU KEKEDY

# Studiul suprafeței electrodului de argint pretratat

Avînd în vedere că în cele mai multe cazuri senzorii pentru oxigen [1] sînt utilizați în mod sporadic, suprafața catodului se dezactivează în timp, prin acoperirea sa cu un strat de oxigen chemisorbit, oxid de argint, impurități adsorbite. În același timp se modifică compoziția și *p*H-ul electrolitului, influențînd semnificativ funcționarea senzorilor.

În acest sens, a fost efectuat un studiu cronopotențiometric al suprafeței electrodului de argint pretratat.

Pe suprafețele de argint tratate, prezentate în literatură, s-au obținut rezultate reproductibile, în titrările amperometrice [2].

## Partea experimentală. Discuții

Ca metodă experimentală s-a utilizat cronopotențiometria amperostatică [3, 4]. Montajul de lucru, celula de electroliză sînt aceleași ca în lucrările anterioare [5, 6]. Ca electrod de lucru s-a utilizat electrod de argint cu $r = 4 \cdot 10^{-4}$m și $S = 0{,}2059 \cdot 10^{-4}$m², ca electrod auxiliar ($E_A$), o spirală de platină cu $A = 12{,}59 \cdot 10^{-4}$ m², iar ca electrod de referință ($E_R$), un ESC prin intermediul unei capilare Luggin.

Starea suprafeței dezactivate s-a pus în evidență prin cronopotențiograma înregistrată în KCl 1M, dezaerată cu argon purificat, la $i = 5 \cdot 10^{-5}$A (curbele 1, fig. 1–3).

Pentru a se obține o suprafață de electrod reproductibilă, cu proprietăți fizico-chimice cunoscute, indispensabile, de altfel, în toate cercetările analitice cu electrozi solizi, s-a studiat efectul diferitelor procedee de tratament asupra argintului.

Chim. ELENA MARIA PICĂ, Institutul Politehnic Cluj-Napoca. Facultatea de Mecanică.
Prof. dr. chim. LADISLAU KEKEDY, Universitatea din Cluj-Napoca Facultatea de Tehnologie Chimică.

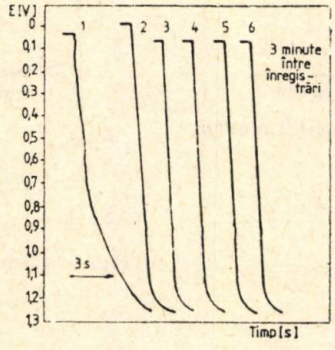



Fig. 1. Cronopotențiograme în KCl 1M, dezaerată cu argon, ale suprafeței electrodului de argint redus chimic în soluție de hidrat de hidrazină 96%, $i = 5 \cdot 10^{-5}$ A:
1 — electrod dezactivat; 2 — electrod tratat; 3 — 6 — electrod redus, înregistrări paralele

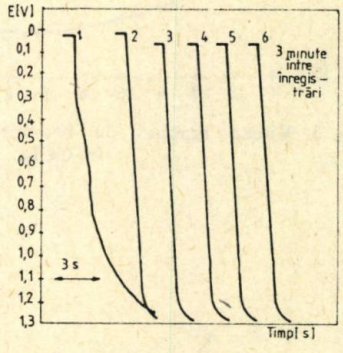



Fig. 2. Cronopotențiograme în KCl 1M, dezaerată cu argon, ale suprafeței electrodului de argint redus chimic în soluție de sulfat de hidrazină 1M, $i = 5 \cdot 10^{-5}$A:
1 = electrod dezactivat; 2 — electrod tratat; 3 — 6 — electrod redus, înregistrări paralele.

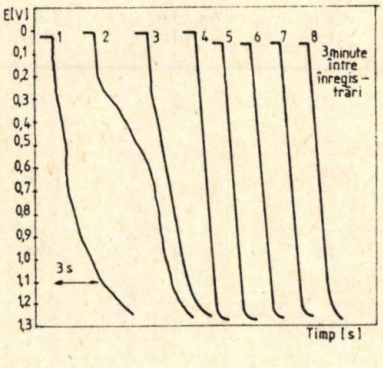



Fig. 3. Cronopotențiograme în KCl 1M, dezaerată cu argon, ale suprafeței electrodului de argint redus chimic, $i = 5 \cdot 10^{-5}A$:
1 — electrod dezactivat; 2 — electrod tratat în soluție de $FeSO_4$ 0,5 M + $H_2SO_4$ 1 M nedezaerată; 3 — electrod tratat în soluție de $FeSO_4$ 0,5M+$H_2SO_4$ 1 M, parțial dezaerată; 4 — electrod tratat în soluție de $FeSO_4$ 0,5 M +$H_2SO_4$ dezaerată cu argon; 5—8 — electrod redus, înregistrări paralele.

Au fost folosite următoarele metode de pretratament:

*a)* chimice, prin imersare în: 1) hidrat de hidrazină 96%; 2) sulfat de hidrazină 1 M; 3) $FeSO_4$ 0,5 M în $H_2SO_4$ 1M; 4) $HNO_3$ 1:2;

*b)* electrochimice: 5) anodizare în $H_2SO_4$ 1M la $i_a = 4 \cdot 10^{-5}$A, timp de 30 s. După fiecare pretratament, electrodul a fost spălat cu apă bidistilată. Starea suprafeței electrodului de argint, obținută cu unul dintre tratamentele amintite, a fost caracterizată prin cronopotențiogramele catodice înregistrate la curent constant, $i = 5 \cdot 10^{-5}$ A, în soluție de KCl 1M dezaerată cu argon purificat.

Filmul adsorbit pe suprafața electrodului dezactivat a fost îndepărtat cu soluțiile reducătoare de hidrat de hidrazină 96%, sulfat de hidrazină 1M (curbele 2, fig. 1 și 2) sau cu soluție de $FeSO_4$, 0,5M în $H_2SO_4$ 1M, dezaerată cu argon (curba *4*, fig. 3), obținîndu-se astfel o suprafață redusă. După tratament, suprafața respectivă prezintă proprietăți constante, reproductibile (curbele *3—6*, fig. 1 și 2, respectiv curbele 5—8, fig. 3).

Dacă electrodul s-a tratat în soluție de $FeSO_4$ 0,5 M în $H_2SO_4$ 1M nedezaerată, nu s-a obținut o suprafață redusă. Dimpotrivă, este favorizat procesul de adsorbție a oxigenului, pus în evidență prin unda de reducere a acestuia în KCl 1 M dezaerată, (curba *2*, fig. 3). Cantitatea de oxigen adsorbită scade în soluție de $FeSO_4$ 0,5M în $H_2SO_4$ 1M, parțial dezaerată. Unda de reducere a oxigenului, înregistrată în KCl 1 M dezaerată, se diminuează (curba 3, fig. 3). S-a obținut o suprafață redusă în $FeSO_4$ 0,5 M în $H_2SO_4$ 1M dezaerată (curba 4, fig. 3).

Electrozii dezactivați sau reduși inițial, pretratați oxidativ, chimic în $HNO_4$ 1:2 sau electrochimic anodic în $H_2SO_4$ 1 M, se oxidează. Cronopotențiogramele înregistrate arată prezența filmului de oxigen chemisorbit O(ads), respectiv de oxid de argint, format în urma pretratamentului (curbele 1, fig. 4 și 5). Grosimea filmului format prin pretratament chimic (fig. 4), este mai mică decît a celui format prin pretratament electrochimic (fig. 5); timpul de tranziție este mai scurt pe prima suprafață. De asemenea, se observă că potențialul de repaos este mai pozitiv pe suprafețele tratate decît pe suprafețele de pe care s-a îndepărtat filmul, suprafețe reduse (curbele 2 și următoarele din fig. 4 și 5, care sînt aproximativ identice).

## Concluzii

Din studiile efectuate rezultă următoarele:

— Prin pretratamente reducătoare se obține o suprafață redusă cu proprietăți constante.

— Prin pretratamente oxidative se obține o suprafață oxidată. După îndepărtarea filmului de pe suprafața oxidată se obține un electrod redus, cu proprietăți reproductibile.

— Datorită faptului că suprafața argintului prezintă proprietăți destul de constante, se explică și obținerea rezultatelor reproductibile la determinarea oxigenului din diferite medii cu senzorii de oxigen [7—19].

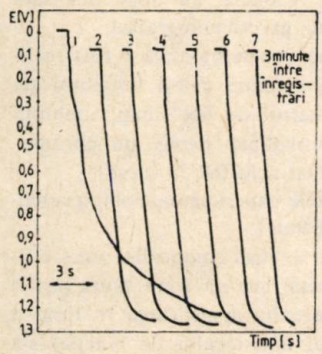



Fig. 4. Cronopotențiograme în KCl 1M, dezaerată cu argon, ale suprafeței electrodului de argint oxidat chimic, $i = 5 \cdot 10^{-5}$A

1 — electrod oxidat; 2—7 — electrod redus, înregistrări paralele.

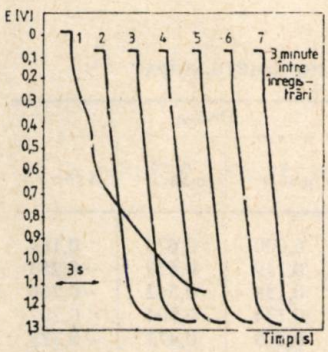



Fig. 5. Cronopotențiograme în KCl 1M, dezaerată cu argon, ale suprafeței electrodului de argint oxidat electrochimic, $i = 5 \cdot 10^{-5}$A:

1 — electrod oxidat; 2 — 7 — electrod redus, înregistrări

**Bibliografie**


1. KÉKEDY, L. și PICĂ, E. M., Rev. Chim. (București), **27**, nr. 3, 1976, p. 245.
2. KÉKEDY, L. și ȘERBAN, M., Rev. Roum. Chim., **22**, nr. 4, 1976, p. 633.
3. ADAMS, R. N., „Electrochemistry at Solid Electrodes", M. Dekker Inc., New York, 1969, p. 280.
4. KÉKEDY, L., „Senzori electrochimici metalici și ionselectivi", Editura Academiei R.S.R., București, 1987, p. 33.
5. PICĂ, E. M. și KÉKEDY, L., Rev. Chim. (București), **40**, nr. 11, 1989, p. 902.
6. PICĂ, E. M. și KÉKEDY, L., lucrare în curs de publicare.
7. PIRĂU (PICĂ), E. M., „Lucrările Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor", București, 1974.
8. KÉKEDY, L. și PIRĂU (PICĂ), E. M., „Lucrările Congresului național de chimie", București, 1978, I, p. 192.
9. PICĂ, E. M., Bul. Inst. Politehnică Cluj-Napoca, Seria Chimie-Metalurgie, **27/28**, 1984/1985, p. 65.
10. KÉKEDY, L. și PICĂ, E. M., Rev. Chim. (București), **36**, nr. 9, 1985, p. 852.
11. PICĂ, E. M., Rev. Chim. (București), **37**, nr. 11, 1986, p. 1 010.
12. PICĂ, E. M., Bul. Inst. Politehnic Cluj-Napoca, Seria Chimie-Metalurgie, **29/30**, 1986/1987, p. 30, 37.
13. PICĂ, E. M., Comunicare Sesiunea de referate și comunicări, Liceul N. Bălcescu, Cluj-Napoca, 1988.
14. PICĂ, E. M., Rev. Chim. (București), **39**, nr. 10, 1988, p. 888 și nr. 11, 1988, p. 970.
15. PICĂ, E. M., Rev. Chim. (București), **40**, nr. 12, 1989, p. 997.
16. PICĂ, E. M., Bul. Inst. Politehnic Cluj-Napoca, Seria Chimie-Metalurgie, **31/32**, 1988/1989, p.
17. KÉKEDY L. și PIRĂU (PICĂ), E. M., Comunicări la sesiunea științifică a cadrelor didactice, studenților și cercetătorilor, Facultatea de Tehnologie Chimică, Cluj-Napoca, 1975, 1977, 1978, sept. 1977.
18. PICĂ, E. M., Comunicări la Conferința națională de chimie analitică, Oradea 1986 și Conferința Națională de chimie și inginerie chimică, București, 1987.
19. PICĂ, E. M. și KÉKEDY, L., Comunicare la Conferința națională de chimie analitică, Brăila, 1989.


**Intrat în redacție: 27.XI.1989**

COCA IVĂNESCU, GABRIELA BRASAT, VIORICA RUSU

# Studiul cinetic al reacției de formare a monometiladipatului

Monoesterii acizilor alifatici dicarboxilici servesc ca materii prime pentru sinteza acizilor dicarboxilici superiori [1], pentru obținerea esterilor vinil-alilici ai acizilor dicarboxilici [2], a preparatelor farmaceutice [3].

Sinteza monoesterilor acizilor dicarboxilici se realizează prin esterificarea acizilor dicarboxilici cu alcooli [4], prin interacțiunea dintre esterul dialchilic al acidului dicarboxilic cu acidul liber (transesterificare) [5] și prin hidroliza diesterului la monoester [6].

Mai accesibilă și mai avantajoasă este metoda de obținere a monoesterilor din acid dicarboxilic și alcool, reacție care se poate realiza fie la presiune atmosferică în prezență de catalizator [4, 5], fie la presiune ridicată, în absența catalizatorului [7].

La esterificarea unui acid dicarboxilic cu un alcool, indiferent de varianta de realizare, sînt posibile următoarele reacții [8]:

$$HOOC-(CH_2)_n-COOH + ROH \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \rightleftharpoons ROOC-(CH_2)_n-COOH + H_2O \quad (1)$$

$$HOOC-(CH_2)_n-COOR + ROH \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \rightleftharpoons ROOC-(CH_2)_n-COOR + H_2O \quad (2)$$

$$ROOC-(CH_2)_n-COOR + HOOC-(CH_2)_n-COOH \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} 2ROOC-(CH_2)_n-COOH \quad (3)$$

$$HOOC-(CH_2)_n-COOH + 2ROH \underset{k_{-4}}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} \rightleftharpoons ROOC-(CH_2)_n-COOR + 2H_2O \quad (4)$$

unde:

$k_{1,2,3,4}$ sînt constantele de echilibru ale reacțiilor directe;

$k_{-1,-2,-3,-4}$ — constantele de echilibru ale reacțiilor inverse.

Ing. COCA IVĂNESCU, chimist GABRIELA BRASAT și mat. VIORICA RUSU, Centrul de Cercetări pentru Fibre Chimice — Săvinești

Cercetările efectuate în direcția esterificării acidului adipic cu metanol, la presiune ridicată și în absența catalizatorului, au demonstrat că reacțiile (4) practic nu au loc, iar reacțiile (3) se desfășoară cu viteză mai mică decît reacțiile (1) și (2) [8].

În această situație, ordinul reacției de obținere a monoesterului, calculat prin metoda diferențială, este cuprins între 2,4 și 2,7 [8], fapt ce indică participarea la reacție a ionilor de hidrogen proveniți din acidul liber și din monoester.

Conducerea reacției de esterificare la presiune atmosferică presupune folosirea unui catalizator acid. Prezența catalizatorului în masa de reacție favorizează reacția de esterificare totală a acidului adipic.

Din acest motiv, s-a încercat stoparea reacției de esterificare totală prin introducerea inițială în masa de reacție a unuia sau a ambelor produse ale acestei reacții, în cantități bine determinate [9—12].

În aceste condiții, reacțiile (2) și (4) se desfășoară cu viteze mici, neglijabile.

Pentru această situație a fost determinat ordinul global al reacției de obținere a monoesterului metilic al acidului adipic.

## Partea experimentală

Într-un vas de reacție din sticlă, de 4 l, cu manta de încălzire-răcire, echipat cu agitator, termometru și refrigerent de reflux se introduc: 1 l de metiletilcetonă, respectiv, dioxan, 116,8 g acid adipic, 96 g dimetiladipat, 14,4 g apă, 38,4 g metanol și 21,2 g acid azotic.

Amestecul de reacție este încălzit la 70±5°C și menținut la această temperatură timp de 2 h.

Gradul de avansare a reacției este urmărit prin determinarea concentrației de monometiladipat în probele recoltate pe parcursul desfășurării reacției.

Probele recoltate au fost analizate prin metoda gazcromatografică.

Separarea cromatografică a fost realizată pe o coloană avînd lungimea de 1 m, diametrul de 6×5 mm, umplută cu neopentiladipat depus pe chromosorb P spălat acid (60/80 mesh).

Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabelul 1.

Pentru a analiza compoziția amestecului de reacție într-un timp scurt (astfel încît să se evite modificarea în timp a compoziției amestecului de reacție) s-a recurs la un artificiu, constînd în realizarea reacției în prezența unui solvent care să asigure omogenitatea ameteculului de reacție la temperatură obișnuită

**Tabelul 1**

VARIAȚIA ÎN TIMP A CONCENTRAȚIEI DE MONOMETILADIPAT

| Nr. crt. | Metiletilcetonă | | | | Dioxan | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | timp, min | $x_1$, moli·l$^{-1}$ | $n_0-x$, moli·l$^{-1}$ | lg $(n-x)$ | timp, min | $x_1$ moli·l$^{-1}$ | $n_0-x$ moli·l$^{-1}$ | lg $(n-x)$ |
| 1 | 0 | 0,000 | 0,638 | −0,195 | 0 | 0,000 | 0,678 | −0,169 |
| 2 | 5 | 0,016 | 0,622 | −0,206 | 40 | 0,119 | 0,559 | −0,253 |
| 3 | 10 | 0,023 | 0,615 | −0,210 | 50 | 0,136 | 0,542 | −0,266 |
| 4 | 15 | 0,028 | 0,610 | −0,214 | 80 | 0,174 | 0,504 | −0,297 |
| 5 | 20 | 0,037 | 0,601 | −0,221 | 100 | 0,205 | 0,473 | −0,325 |
| 6 | 25 | 0,045 | 0,593 | −0,227 | 110 | 0,216 | 0,462 | −0,336 |
| 7 | 30 | 0,056 | 0,582 | −0,235 | 120 | 0,234 | 0,444 | −0,352 |
| 8 | 35 | 0,079 | 0,559 | −0,252 | 130 | 0,244 | 0,434 | −0,363 |
| 9 | 55 | 0,103 | 0,535 | −0,272 | 140 | 0,248 | 0,430 | −0,367 |
| 10 | 60 | 0,115 | 0,523 | −0,282 | 150 | 0,259 | 0,419 | −0,377 |
| 11 | 75 | 0,141 | 0,497 | −0,303 | | | | |
| 12 | 105 | 0,172 | 0,466 | −0,332 | | | | |
| 13 | 120 | 0,213 | 0,425 | −0,372 | | | | |

S-au utilizat 2 solvenţi ai amestecului de reacţie: metiletilcetonă şi dioxan.

Calculul ordinului global aparent al reacţiei a fost efectuat prin metoda integrală [13].

Valorile vitezei specifice, $k$, au fost calculate pentru valori ale ordinului de reacţie, $n$, cuprins în intervalul 0,50—3,00.

Pentru valori ale ordinului de reacţie apropiate de unitate, s-au obţinut valori constante ale vitezei specifice, $k : k_1 = 0{,}0038$ şi $k_2 = 0{,}0027$, unde $k$ reprezintă valoarea medie a vitezei specifice, iar indicii 1 şi 2 se referă la cele două situaţii studiate: esterificare în prezenţa metiletilcetonei ca solvent al masei de reacţie, respectiv, a dioxanului.

Dependenţa liniară a mărimii lg $(n\text{-}x)$ în funcţie de timp vine în sprijinul concluziei obţinute prin aplicarea metodelor de calcul numeric.

## Concluzii

Reacţia de esterificare parţială a acidului adipic cu metanol, realizată la presiune atmosferică în prezenţă de catalizator acid şi solvent (metiletilcetonă, respectiv, dioxan), este o reacţie de ordinul 1.

Ordinul global al reacţiei a fost determinat prin aproximări succesive numerice şi confirmat de reprezentarea grafică în coordonate lg $(n\text{-}x)$ şi $t$ (dependenţă liniară).

Realizarea reacţiei în prezenţă de solvent a permis determinarea ordinului global al reacţiei şi efectuarea de studii comparative fără a duce însă la obţinerea valorilor reale ale energiei de activare şi ale constantei de viteză.

Bibliografie


1. SVODEKOVSKAIA, G. A şi VOITKEVICI, S. A., Uspehi Himii, 1960, p. 265.
2. FPEIDLII, G. ţH., Dr. Hox., 1962, p. 32, 5795; 1963, p. 33, 5934.
3. * * * Brevet Franţa 1320399, 1963.
4. NENIŢESCU, C. D., „Chimie organică", I, ediţia a VI-a, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1966.
5. BĂRBULESCU, E., BĂRBULESCU, N. şi GREFF, C., „Reacţii ale compuşilor organici", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1972.
6. BECKER, H., BERGER, W., ş.a. „Chimie organică practică", Ed. ţŞtiinţifică şi Pedagogică, Bucureşti, 1982.
7. * * * Him. Prom. nr. 9, 1975, p. 20—22.
8. * * * Him. Prom., nr. 7, 1975, p. 11—14.
9. * * * Brevet R.F.G., nr. 2404560, 1979.
10. * * * Brevet S.U.A., nr· 4237317, 1980.
11. * * * Brevet R.F.G., nr. 245785, 1970.
12. * * * Brevet R.F.G., nr. 2404359, 1974.
13. LUPUŞOR, G., MERICĂ, E., ş.a. „Ingineria sintezei intermediarilor aromatici", I, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1977.


Intrat în redacţie: 16.V.1989

# brevete

### PROCEDEU DE OBŢINERE A CĂRĂMIZILOR MAGNEZIO-CROMICE

**Brevet RO nr. 96 586**

Prezenta invenţie se referă la un procedeu de obţinere a cărămizilor magnezio-cromice prin amestecarea unui component fin pe bază de sinter periclazo-spinelic, alumină calcinată şi magnezită sinterizată cu un component granular constituit din magnezită sinterizată şi cromit, umectarea amestecului cu lignosulfonat de calciu sodat, presarea, uscarea şi arderea produselor presate.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă avantajul următor:

— obţinerea unor cărămizi magnezio-cromice cu mare stabilitate termică, asigurînd formarea şi menţinerea lipiturii în zona de ardere a cuptoarelor rotative pentru fabricarea cimentului şi determinînd creşterea duratei de funcţionare a zidăriilor refractare.

Cerere de brevet nr. 124 907
Data înregistrării: 2.10.86
Data publicării: 23.02.89
nt.Cl⁴: C 04 B 35/04

Solicitant ICPILA, Bucureşti
Titular: Întreprinderea de Materiale Refractare, Dej, judeţul Cluj

### PROCEDEU SI REACTOR PENTRU OBŢINEREA CLORURII DE TIONIL

**Brevet RO nr. 96 333**

Invenţia se referă la un procedeu şi reactor de obţinere a clorurii de tionil, prin reacţia monoclorurii de sulf, a clorului şi bioxidului de sulf, la temperaturi cuprinse între 150 şi 260°C, în care monoclorura de sulf se alimentează sub formă atomizată, sub presiunea clorului şi bioxidului de sulf, iar produşii de reacţie condensaţi, prin răcire, sînt colectaţi şi trimişi la faza de purificare a clorurii de tionil.

Se obţine un produs brut cu conţinut de 80 . . . 85% clorură de tionil.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— se poate aplica în flux continuu sau discontinuu;

— se obţine o creştere a gradului de conversie a materiilor prime;

— toate produsele secundare sînt recirculate în proces;

— utilizează o instalaţie simplă uşor de exploatat.

Cerere de brevet nr.: 125 705
Data înregistrării: 4.12.86
Data publicării: 5.04.89
Int.Cl.⁴: C 01 B 17/45

Solicitant: Titular: Centrul de cercetări, Rîmnicu Vîlcea

# brevete

## PROCEDEU DE OBȚINERE A CLORHIDRATULUI DE $N^1$,$N^1$-ANHIDRO-BIS- (2-HIDROXIETIL)-BIGUANID

**Brevet RO nr. 96 818**

Clorhidratul de $N^1$,$N^1$-anhidro-bis-(2-hidroxietil)-biguanid este un agent chimic terapeutic, folosit la combaterea infecțiilor determinate de virusuri herpetice, precum și ca medicament în unele afecțiuni oculare, genitale, respiratorii, zona zoster și anumite forme de neoplasm.

Procedeul stabilit constă în prepararea clorhidratului de morfolină din morfină și acid clorhidric concentrat, îndepărtarea apei prin distilare azeotropică cu toluenul, condensarea clorhidratului de morfolină cu cianguanidina, reactanții fiind luați în raportul molar de 1,1:1, prin încălzire la refluxul toluentului (110—112° ), timp de 9 h, urmată de distilarea toluenului la sec, dizolvarea produsului în alcool etilic la reflux, decolorarea cu cărbune activ neutru, cristalizare, filtrare, spălare și uscare.

Procedeul, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

— sinteza este simplă și se pretează la industrializare pe instalații de sinteză și condiționare universală;

— prezintă eficiență economică ridicată, prin folosirea materiilor prime de calitate tehnică și randament ridicat;

— conduce la produs de calitate identică cu a celor mai bune preparate obținute pe plan mondial.

Cerere de brevet nr.: 127359
Data înregistrării: 11.03.87
Data publicării: 6.06.89
Int. Cl.[4]: C 07 C 129/46
A 61 K 9/00

Solicitant: Titular: Institutul de Cercetări Chimico Farmaceutice, București

## COMPOZIȚIE DETERGENTĂ

**Brevet RO nr. 97 403**

Invenția se referă la o compoziție detergentă obținută prin atomizarea unei paste de concentrație ridicată. Compozitia conform invenției cuprinde: 1-alciilbenzensulfonat de sodiu 12—18%, toluensulfonat de sodiu 0,6—3,5%, etilendiamintetraacetat de sodiu 0,5—10%, albitor optic 0,3—0,5%, carboximetilceluloză 1,5—2,5%, tripolifosfat de sodiu 25—35% și restul pînă la 100% sulfat de sodiu.

Pasta detergentă preparată conform compoziției ce constituie obiectul invenției poate avea concentrații ridicate 62—72% substanță uscată și viscozități moderate. Viscozitatea pastei concentrate se încadrează în domeniul600 — 4 000 cP față de 3 000—20 000 cP pentru pastele fără conținut de toluensulfonat de sodiu.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

— se atomizează pasta concentrată fără modificări în instalație;

— se obține o mărire a productivității turnului de atomizare;

— detergentul granulat obținut are un nivel calitativ ridicat: bune proprietăți de curgere, de udare și spălare, prezintă o spumare scăzută și capacitate mărită de solubilizare în apă, comparativ cu detergenți fără toluensulfonat de sodiu.

Cerere de brevet nr.: 128512
Data înregistrării: 8.06.87
Data publicării: 4.07.89
Int. Cl[4].: C 11 D 1/68

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, București
Titular: Întreprinderea de Detergenți „Dero" Ploiești

## ADITIVI ANTIOXIDANT ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTUIA

**Brevet RO nr. 97 404**

Invenția se referă la un produs de tip alchilfenol care posedă eficacitate antioxidantă ridicată. Produsul poate fi utilizat în proporție de pînă la 1,2% greutate la aditivarea uleiurilor industriale, hidraulice și de transformator.

Produsul se realizează prin reacționarea fenolului cu hidrocarburi nesaturate în prezența catalizatorului cationic macroporos tip Vionit CS 34.

Invenția are o largă aplicare în industria constructoare de mașini și petrochimică.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— conferă uleiurilor lubrifiante mărirea perioadei de utilizare;

— aditivarea cu 1,3—1,2% greutate din produsul obținut, conform invenției, a uleiurilor industriale, de transformator hidraulic imprimă o rezistență sporită la oxidare;

Cerere de brevet nr : 128111
Data înregistrării: 7.05.87
Data publicării: 29.06.89
Int. Cl[4].: C 10 N 129/10
C 07 C 39/06

Solicitant: ICITPR, Ploiești
Titular: Combinatul Petrochimic, Teleajen, județul Prahova

## INSTALAȚIE DE PURIFICARE PRIN RECRISTALIZARE A DIMETILTEREFTALATULUI

**Brevet RO nr. 97 242**

Invenția de față prezintă o instalație de purificare, prin recristalizare în soluție, a produselor ce solubilizează la presiuni, folosindu-se metode de cristalizare izotermă sau comnată (izotermă-izohidrică), în general, și a dimetiltereftalatului în particular.

Instalația se compune din vase de cristalizare, cîte unul pentru fiecare linie, în care se introduce soluția ce urmează a fi răcită pînă la formarea cristalelor, vase tampon de stocare a suspensiei, din care se alimentează continuu utilajele de separare, sistem unic de vid cu care se realizează suprasaturarea și răcirea șarjelor, sistem de decomprimare primară sub presiune constantă, mai mică decît presiunea de realizare a soluției.

Avantajele invenției constau în următoarele:

— etanșarea perfectă a sistemului, fără posibilitatea impurificării cristalelor de dimetiltereftalat cu pulberi sau vapori din atmosferă, pe perioada transvazării șarjelor; se elimină posibilitatea formării amestecurilor explozive prin pătrunderea aerului în sistem;

— îmbunătățirea controlului procesului de cristalizare respectiv, mărimea cristalelor, printr-o curbă de răcire, funcție de concentrația soluției, în vederea unei cristalizări selective, respectiv a dimetiltereftalatului, nu și a impurităților;

— funcționarea continuă a instalației de vid la parametri constanți, vid — 300 torr, cuplarea fiecărui cristalizor făcîndu-se imediat după eliminarea necondensabilelor din vasi

Cerere de brevet nr.: 124375
Data înregistrării: 2.08.86
Data publicării: 28.08.89
Int. Cl.[4]: B 01 D 9/00;
C 07 C 63/26

Solicitant: Titular: Combinatul Petrochimic, Pitești.

## PROCEDEU DE OBȚINERE A ACIDULUI PIPERIDIN-2-CARBOXILIC BROMHIDRAT

**Brevet RO nr. 95 928**

Procedeul de obținere a acidului piperidin-2-carboxilic-bromhidrat, intermediar în sinteza unor medicamente, prin bromurarea acidului-ε -aminocapronic clorhidrat, în solvenți cloruranți în prezență de $PCl_3$ și ciclizarea acidului α-brom-ε-aminocaproic format intermediar, bromhidratul acidului piperidin-2-carboxilic purificîndu-se prin recristalizare din acid acetic glacial.

Procedeul, conform invenției, prezintă următorul avantaj:

— obținerea unor randamente ridicate de acid piperidin-2-carboxilic bromhidrat.

Cerere de brevet nr.: 126265
Data înregistrării: 29.12.86
Data publicării: 15.09.88
Data publicării: 15.09.88
Int. Cl.[2]: C 07 D 211/02

Solicitant: ICCF, București
Titular: Întreprinderea de Medicamente, București

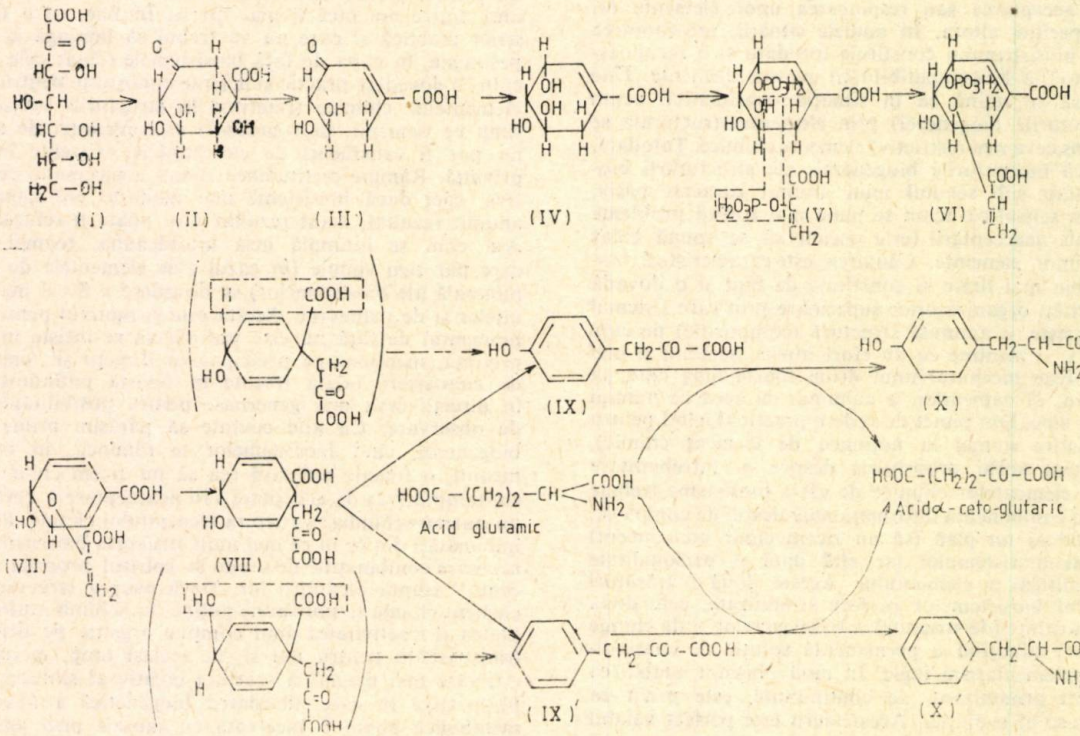
# BIOTEHNOLOGIE

## IV. Biogeneza

Edificarea biosistemelor, adică biogeneza, a ridicat problema firească a materialităţii acestor sisteme, care, prin forţa împrejurărilor, erau obligate să-şi procure elementele structurale din mediile strict ambiante. Existau numai două posibilităţi: acceptarea sau respingerea unor elemente ori aşteptarea apariţiei altora. În ambele situaţii, încorporarea în structura biosistemului constituie totodată şi o recunoaştere „de facto" a biocompatibilităţii acestor elemente. Este obligatoriu să se reţină că în situaţia considerată acum (adică începuturile biogenezei) prin elemente structurale se înţeleg (în sens ceva mai restrictiv) elemente chimice. Totodată, se observă că începuturile biogenezei, ale structurării biosistemelor, stau sub semnul unui anumit caracter pasiv, expectativ, în sensul că acum se pune mai curînd problema acceptării sau neacceptării (este riscant să se spună chiar respingerii) unor elemente. Căutarea este caracteristică biosistemelor abia mai tîrziu şi constituie de fapt şi o dovadă a unei capacităţi organizatorice superioare prin care sistemul îşi autodefineşte o anumită structură (compoziţie) pe care o realizează şi o menţine cu un efort intens, susţinut şi mai ales dirijat. Este începutul unui drum foarte lung care, la nivelul nostru, al oamenilor, a culminat cu ceea ce numim conştiinţa de sine. Din punct de vedere practic (făcînd pentru moment referire numai la noţiunea de element chimic), deşi nu putem vorbi propriu-zis despre o întrebuinţare conştientă a elementelor chimice de către biosisteme trebuie să admitem o componenţă informaţională destul de complexă, căci există odată un plan (să nu zicem chiar un concept) structural, al biosistemului iar altă dată o personalitate chimică (analitică) a elementului. Aceste două trăsături sînt în cadrul biosistemelor perfect armonizate, cele două tipuri de cunoştinţe (de structură a biosistemelor şi de chimie a elementelor) admiţînd o permanentă soluţie de continuitate, de complementarism logic. În mod obişnuit, stabilirea acestui raport armonizant, de continuitate, este privit ca rezultatul firesc al evoluţiei. Acest lucru este perfect valabil dar mai rămîne precizarea că spunînd evoluţie recunoaştem fenomenul ca linii generale ale desfăşurării fără însă a considera explicit mecanismul ultim al proceselor considerate. Această permanentă asamblare de cunoştinţe este într-adevăr, un proces evolutiv, dar esenţa sa rămîne totuşi cognitivă. Sistemele vii (indiferent de nivelul lor de dezvoltare, de la cele mai rudimentare pînă la cele mai evoluate) au caracteristica fundamentală a cunoaşterii, adică au o funcţiune cognitivă a cărei expresie cea mai generală, derivată din conservare (nu chiar o simplă manifestare compoziţională a inerţiei) este menţinerea autoîntreţinută a structurii proprii (ceea ce la un moment dat se numeşte homeostazie). Este în momentul de faţă destul de greu de stabilit în detaliu, care au fost principiile care au stat la baza instalării caracterului de biocompatibilitate pentru primele elemente incluse în structura sistemelor vii. Există, desigur, unele observaţii generale, dar pînă la cristalizarea lor în principii bine definite şi descoperirea legilor fundamentale este încă un drum lung. Acest fapt nu este surprinzător, deoarece acum ne aflăm în etapa: viaţa este aşa. Ar mai fi necesar să se poată spune şi: cum ar mai putea fi? Abia la urmă este posibil să se înţeleagă, de ce este aşa şi nu altfel. Se constată, de exemplu, că elementele biogene (noţiunea înglobează şi noţiunea mai restrînsă de organogene) se caracterizează prin asociativitate şi mobilitate ridicată. O analiză exhaustivă însă nu există, astfel încît, pentru moment, lucrurile rămîn la nivel de observaţie generală. Pentru a nu depăşi problema raporturilor reciproce: structură a biosistemelor — structură a elementelor chimice, cu prea multă viteză, mai trebuie menţionat în lumina funcţiunii cognitive a biosistemelor încă un aspect. Utilizarea elementelor chimice în structura biosistemelor se face cu exploatarea structurii interne a acestor elemente. Ar fi foarte comod să se eticheteze această utilizare ca inconştientă. Ar fi să se ignoreze informaţia manevrată de biosistem şi, implicit, şi funcţiunile sale cognitive dovedite. Este poate hazardat în momentul de faţă să se vorbească pentru toate biosistemele de o conştiinţă de sine prin care ele ar ajunge (poate prin biomimetism) la „cunoaşterea" pragmatică (să zicem) a structurii elementelor, dar este totuşi obligatoriu să se reţină că în cele din urmă, biosistemele (în ultimele etape ale evoluţiei lor) ajung la conştiinţa de sine şi că fac acest lucru tot printru-un proces evolutiv. Prin urmare, căutarea acestei linii evolutive şi explorarea drumului invers pentru stabilirea începuturilor nu trebuie privită ca o erezie chiar dacă acum termenii pe unii dintre noi încă îi mai sperie. În fine, ca o observaţie strict practică şi care nu va trebui să împingă la încheieri pesimiste, în clipa de faţă biosistemele (chiar cele mai „inculte") dovedesc practic suficiente cunoştinţe pentru folosirea elementelor chimice (referitor la structurile atomilor) în timp ce oamenii, deja posesori ai conştiinţei de sine, încă nu pot fi satisfăcuţi de cunoştinţele existente în această privinţă. Rămîne certitudinea tonică a succesului de perspectivă, căci dacă biosisteme mai modeste pot ajunge la un anumit rezultat, acest rezultat nu-i poate fi refuzat omului. Aşa cum se întîmplă însă întotdeauna, tocmai lucrurile care par mai simple (în cazul ales elementele de structură minerală ale biosistemelor) se dovedesc a fi cel mai greu de înţeles şi de manevrat. Acesta este şi motivul pentru care în momentul de faţă nu este potrivit să se insiste în această privinţă, menţionarea principalelor direcţii şi impedimente de cunoaştere odată trecute în revistă putîndu-se avansa în direcţii ceva mai generoase pentru posibilităţile noastre de observare. Cu alte cuvinte să părăsim prima etapă a biogenezei, cînd biosistemelor le rămînea, în relaţiile cu mediul, o funcţie reflexivă (ca să nu zicem chiar o poziţie contemplativă) de acceptare sau neacceptare a ceva ce încă nu puteau schimba: structura elementului chimic. Pentru a-şi îmbunătăţi din ce în ce mai mult structura biosistemelor erau necesare combinaţiile de atomi în spiritul propriei lor „concepţii" asupra alcătuirii lor. Dacă asupra structurării unui element chimic se pot spune puţine, în schimb sinteza, stabilitatea şi reactivitatea unui compus organic pe departe mai transparentă pentru noi şi, în acelaşi timp, permite şi o evaluare mai precisă a sensului creativ al sintezei lui. Este perspectiva în care abordarea biogenetică a unor aspecte metabolice poate fi încercată cu şansele unei anumite înţelegeri mai profunde. Este interesant să fie examinate în paralel cunoştinţe ale noastre în legătură cu chestiuni fundamentale de chimie organică şi poziţiile biogenetice corespunzătoare. Se pot întrezări, astfel, două aspecte foarte importante: „concentraţia" biosistemului (pe care evident o raportăm la propria noastră concepţie) şi drumul ales de biogeneză pentru a realiza un anumit compus (ceea ce duce la rezultate de paleobiochimie şi biochimie evolutivă dintre cele mai folositoare). Pot fi considerate numeroase exemple în acest sens dar cum scopul este numai ilustrativ şi nu monografic, cea mai bună alternativă pare exemplificarea selectivă. Pentru a face o bună corelare a principalelor domenii ale chimiei angajate în problemă (chimia organică şi biochimia) se va recurge la exemplul stării aromatice, model teoretic fundamental în chimia organică şi, în acelaşi timp, domeniu de mare interes pentru structura biosistemelor (fapt exprimat de sinteza în sistemele vii a numeroşi compuşi aromatici fără care viaţa nu este de conceput). Este inutil să mai fie discutată problema structurii aromatice a benzenului cum au făcut-o excelent A. von Kékulé şi alţii. Să încercăm să înţelegem „cum pun problema" biosistemele. Pentru aceasta, ar fi necesară considerarea unui derivat benzenic din structura lor sau chiar a însuşi benzenului (unele biosisteme produc chiar bezen). Pentru ca faptele să aibă o anumită relevanţă, care să îndreptăţească anumite concluzii, ar fi necesară alegerea unui compus care să aibă o participare universală şi vizibilă la formarea tuturor sistemelor vii. Derivaţii benzenici foarte frecvenţi în vegetale pot constitui un exemplu, dar atunci cînd se va considera poziţia lor metabolică, se va constata că, în realitate, pentru biosisteme în general, ei prezintă o importanţă limitată. Din aceste considerente cel mai util exemplu ar fi o biomoleculă cu funcţiune structurală foarte precisă şi care să fie implicată într un proces evolutiv incontestabil dar care să facă parte dintr-o organizare foarte stabilă. Acestor cerinţe le corespund, în modul cel mai caracteristic, doi aminoacizi derivaţi ai benzenului, foarte puţin diferiţi între ei: fenilalanina şi

tirozina. În plus, legătura lor cu un fenomen informațional fundamental — codul genetic (și vîrsta lui se măsoară în milioane de ani) — este de natură să excludă orice speculație asupra așa-zisei irelevanțe a exemplului. Să urmărim deci cum, de milioane de ani, biosistemele construiesc această structură aromatică [1]. În acest scop, va fi necesar să se urmărească respectiva cale metabolică;

După cum se observă, această cale metabolică este o cale integrabilă în mod concomitent în două tipuri de metabolism: glucidic și cetoacidic. Se disting, în principalele etape:




*A. Ciclizarea.* De la un derivat fosforilat al unui zahar care este în același timp și derivat al acidului piruvic, se trece la un cetoacid ciclohexanic cu structură asemănătoare unui zahar. Deci, de la compusul (I), acidul 3 dezoxi-D-arabino-heptuloso-7-fosforic, se trece la (II), acidul 5-5-dehidroquinic.

*B. Aromatizarea.* Această etapă este de fapt cea interesantă, prin ea stabilindu-se structura aromatică. Se remarcă faptul că întocmai ca în cazul aromatizării ciclohexanului și în cazul compusului (II) se produce o dehidrogenare progresivă cu stabilire de legături duble. Astfel, de la compusul (II) se trece prin deshidratare la compusul (III), ciclohexenic (acidul 5-dehidrosikimic), care este în continuare redus la nivelul grupei C=O, cu formarea compusului (IV), adică acidul sikimic. În acest moment, procesului aromatizării i se suprapune cel de-al doilea proces care anticipează structura finală a compușilor (C).

Este vorba de activarea prin fosforilare, deci trecerea la compusul (V), adică acidul 5-fosfosikimic asupra căruia va serveni atacul acidului fosfoenolpiruvic. Astfel, apare compusul (VI), acidul 3-enolpiruvil-5-fosfosikimic, în care pe unitatea hexenică se va suprapune unitatea $C_3$ a structurii finale aminoacidice. Trecerea de la compusul (VI), la compusul (VII), adică acidul chorismic însemnează, de fapt, apariția celei de-a doua legături duble, deci, un compus ciclohexadienic. Se remarcă două elemente deosebite: a) cele două legături duble sînt conjugate și b) formarea celei de-a II-a legături duble este rezultatul unei eliminări de tip 1,4 (cazul invers al adiției 1,4 este, de asemenea, bine reprezentat în procesele biochimice). Ar mai fi de remarcat, în privința acidului chorismic, un element structural nu total lipsit de legătură cu structura benzenică: el este un derivat ortohidroxilic hidrogenat al benzenului (mai precis al acidului benzoic).

Printr-un proces oxidativ, el ar putea trece cu ușurință în derivatul ortochinonic corespunzător (pt. a nu mai vorbi că simpla deshidratare ar duce la derivatul fenolic corespunzător). În fine, trecerea de la acidul chorismic, la acidul prefenic, compusul (VIII), printr-o complicată reacție de transpoziție, practic încheie formarea structurii hexaciclice cu catenă de trei atomi de carbon. Asupra acidului prefenic ar fi de remarcat referitoare la faptul că el reprezintă o structură ciclohexadienică, în care cele 2 legături duble nu mai sînt conjugate, compusul în ansamblul său, sugerînd posibilitatea unei conversiuni la o structură de tip parachinonic. În orice caz, prin decarboxilare dehidrogenantă sau deshidratantă se obțin compușii (IX), adică acidul *p*-hidroxi fenilpiruvic și (IX'), adică acidul fenilpiruvic.

De remarcat, că ambele procese constituie ultima etapă a procesului aromatizării și se realizează prin reacții transanulare (a se vedea pentru o situție similară nicotinamida). În această ultimă etapă, se observă din nou un proces de eliminare de tip 1,4. Pe această cale, starea aromatică se dovedește a fi concepută prin cuplarea unei structuri conjugate dienice cu una etilenică, după cum cele două eliminări 1,4 sugerează o reactivitate de tip Dewar. În fine, ultima reacție de trecere de la compușii (IX) la (X), tirozina, și (IX') la (X'), fenilalanina, decurge prin același proces de transaminare și încheie procesul prin formarea aminoacizilor aromatici respectivi. Dacă procesul acestei sinteze ținea pînă acum de metabolismul lipidic și al derivaților cetoacizilor, cetoacidul final face o legătură destul de evidentă cu degradarea β-oxidativă a acizilor grași (doar că începută din extremitatea opusă grupării — COOH). Conchizînd foarte rapid asupra acestei sinteze „istorice" a principalilor aminoacizi aromatici (stricto sensuu) se observă că între limitele metabolismului glucidic și al acizilor carboxilici, procesul cuprinde: o ciclizare, o aromatizare și o grefare de catenă laterală. Ultimul proces este suprapus și deci paralel celui de-al doilea. Reactantul, acidul enolpiruvic (activat prin fosforilare), este o formă de tip mascat a serinei — un partener de reacție perfecționat de grefare a catenei aminoacidice de trei atomi de carbon în sintezele altor aminoacizi. Suprapunerea ultimelor două etape se încadrează în ideea „concepției structurale finale". Asupra acestor probleme precizări deosebit de interesante vor aduce cazul triptofanului, echinulinei, grizeofulvinei, inozitolului și a altora ce vor fi prezentate în continuare.

**Bibliografie**

G. MICHAL, „Biochimical Pathways", D3, E3, F3, (Ed.) Boehringer Mannheim GmbH.

M. ZAMFIR

# noutăți pe meridiane

## • conjunctură economică

### Perspectivele industriei chimice din Statele Unite

Industria chimică din Statele Unite are bune perspective și în anul 1990, deși situația conjuncturală în ultimul timp nu a fost suficient de bună.

În comparație cu 1989, firma CMA apreciază pentru 1990 o creștere a cifrei de afaceri de 5—7% și intenționează să investească 8—10% mai mult pentru instalații noi și echipamente și 5—7% suplimentar pentru cercetare și dezvoltare. Numărul de angajați de 1,094 mil. se va mări foarte puțin, iar gradul de utilizare a capacităților se va mări de la 86 la 87,8%. Datorită creșterii importante a cererii pe piața internă și externă, cifra de afaceri totală a atins în 1989 valoarea de 270 mrd. $, iar cîștigul net a fost de 24 mrd. $.

**Tabelul 1**

SITUAȚIA INDUSTRIEI CHIMICE DIN S.U.A.

| Cifrele pentru industria chimică din S.U.A. | 1988 | 1989 | Modificări în % | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1988/87 | 1989/88 | Media anuală 1983-88 |
| Desfacerea de mărfuri, mrd. $ | 240,9 | 255,0 | 13,1 | 6,0 | 5,6 |
| Indicele de producție, 1977 = 100 | 151,9 | 160,0 | 8,3 | 5,3 | 5,9 |
| Cifra de afaceri, totală, mrd. $ | 262,5 | 270,0 | 18,9 | 2,9 | 5,5 |
| Cîștig net (după impozite), mrd. $ | 23,7 | 24,0 | 42,8 | 1,3 | 15,2 |
| Cîștigul întreprinderilor, mrd. $ | 276,0 | 290,0 | 12,9 | 5,1 | 8,0 |
| Cheltuieli de investiții, mrd. $ | 19,3 | 21,3 | 17,2 | 10,6 | 8,2 |
| Gradul de utilizare a capacității, $ | 87,3 | 87,8 | — | — | — |
| Indice de preț la producători, 1984 = 100 | 113,0 | 120,0 | 9,1 | 6,2 | 3,0 |
| Angajați, mii | 1063,0 | 1094,0 | 3,6 | 2,9 | 0,1 |
| Salariul mediu lunar per muncitor, $ | 535,9 | 545,0 | 2,4 | 1,7 | 4,0 |
| Cheltuieli F&E, mrd. $ | 10,9 | 11,7 | 9,3 | 10,4 | 9,1 |
| Exporturi mrd. $ | 32,3 | 37,0 | 22,4 | 14,6 | 10,3 |
| Importuri, mrd. $ | 19,9 | 21,0 | 22,8 | 5,5 | 13,2 |
| Bilanț comercial, mrd. $ | 12,4 | 16,0 | 21,9 | 29,0 | 6,5 |

Societățile chimice din Statele Unite au obținut în anul 1989 bune rezultate prin mărirea exporturilor la 37 mrd. $. Deși s-au mărit și importurile, bilanțul a fost pozitiv, de 16 mrd. $. Incluzînd și excedentul provenit din investițiile directe din străinătate, din dividende, licențe și alte venituri din serviciile prestate în afara Statelor Unite, în valoare de aproximativ 4 mrd. $, ramura a obținut un surplus de aproximativ 20 mrd. $ pentru compensarea bilanțului comercial deficitar al Statelor Unite.

Sursa: Chemische Industrie, nr. 2, febr. 1990, p. 3.

L.P

### Industria chimică din Europa de vest

În anul 1990 industria chimică din Europa de vest a realizat deja o creștere a producției. Ritmul de creștere însă a scăzut treptat trecînd de la 6,7% în 1988 la 3,6% în 1989. Această tendință s-a continuat și în 1990. Conform previziunilor producția va crește cu 2,5% pînă la sfîrșitul anului 1990.

La fel ca în anii precedenți, cifra de afaceri a crescut datorită cererii pe plan intern. Exporturile de produse chimice, inclusiv schimburile comerciale dintre țările europene, au crescut cantitativ în 1989 cu 5,9% (7,6% în 1988). Cererea mare și buna utilizare a capacităților, au condus la mărirea importurilor cu 10% (incluzînd, de asemenea, și schimburile comerciale dintre țările europene). Pentru 1990 se prevede o creștere a exportului cu 4%, iar a importului cu 6%.

Prețurile la producători au crescut în anul precedent, deși în ultimul semestru s-au înregistrat reduceri în unele sectoare. Numărul de salariați a crescut în 1989 cu 1% la 2,51 milioane. Pentru 1990 se estimează o creștere de 1%.

Conform aprecierilor organizației europene CEFIC, investițiile din industria chimică din Europa de vest se vor mări în 1990 cu încă 2%. După doi ani consecutivi cu rate de creștere de peste 10%, investițiile s-au stabilizat la acest nivel.

Sursa: Europa Chemie, nr. 6, febr. 1990, p. 2.

L.P.

### Industria chimică din R. F. Germania

Pentru anul 1990, în industria chimică din R. F. Germania se prevede o creștere a producției de 2% și o creștere a cifrei de afaceri de peste 2%. Aceste mărimi se datorează unor factori cum ar fi: intrarea în vigoare a celei de-a treia etape din reforma impozitelor, cererea pe piața internă și intensificarea construcțiilor de locuințe.

În 1989 creșterea producției a fost de 2%, iar creșterea cifrei de afaceri a fost de 6%, ajungînd la 160 mrd. DM.

Exportul a crescut cu 10%, la 88 mrd. DM. în timp ce importul a crescut cu 15%, la 52 mrd. DM.

Indicele prețului la producător s-a mărit de la 92,4 la 95,2 (1985 = 100). O creștere importantă s-a obținut la produsele chimice organice, de la 72,9 la 79,1. Această dezvoltare, înregistrată, în special, la materiile prime petrochimice, a avut totuși o creștere moderată în ultimele luni.

Pe plan intern prețurile la întreprinderi s-au mărit. Prețurile la producătorii de produse chimice speciale au crescut cu aproximativ 1,7%.

Perspectivele pozitive au dus la mărirea investițiilor, în 1989, investițiile de peste 11 mrd. DM însemnînd un nou record. Cota cea mai mare din acestea a fost utilizată pentru extinderea capacităților, după care urmează investițiile pentru protecția mediului înconjurător și protecția muncii; pentru acestea, în 1989, s-au investit 1,4 mrd. DM, aproximativ 14% din investițiile totale. De asemenea, s-au făcut investiții pentru îmbunătățirea condițiilor de muncă. Întreprinderile chimice au investit în 1989 aproximativ 11 mrd. DM pentru cercetare și dezvoltare.

Sursa: Europa Chemie, nr. 5, ian. 1990, p. 2.

L.P

## Producția și consumul de acid sulfuric în Marea Britanie

Producția de acid sulfuric în Marea Britanie a fost în anul 1989 de 2,15 mil. t, cu 122 000 t mai puțin față de 1988. Producția de acid sulfuric produs din sulful importat a scăzut, de asemenea, la 1,70 mil. t în 1989 de la 1,80 mil. t în 1988, în timp ce producția realizată din sulf indigen și din alte materiale cu conținut de sulf a scăzut cu peste 4% de la 472 046 t în 1988 la 415 076 t în 1989.

**Tabelul 1**

SITUAȚIA ACIDULUI SULFURIC ÎN MAREA BRITANIE
(mii t $H_2SO_4$ 100%)

| | 1987 | 1988 | 1989 |
|---|---|---|---|
| **Producția** | 2 157,7 | 2 270,3 | 2 148,0 |
| *Consumul* | | | |
| pentru îngrășăminte și pesticide | 335,8 | 246,5 | 149,3 |
| alte utilizări | 1 999,5 | 2 192,8 | 2 169,1 |
| Total consum * | 2 335,3 | 2 439,2 | 2 318,4 |
| acid importat | 219,1 | 239,8 | 248,7 |
| acid recuperat | 37,9 | 34,7 | 27,5 |
| **Exporturi** | 88,0 | 95,6 | 127,0 |
| *Materii prime* | | | |
| *Consumul* | | | |
| *Sulf importat* | 564,7 | 600,9 | 567,3 |
| Sulf indigen și din alte surse | 313,9 | 299,0 | 304,8 |
| *Acid produs din :* | | | |
| sulf importat | 1 702,8 | 1 798,2 | 1 697,0 |
| sulf indigen și din alte surse | 454,9 | 472,0 | 451,1 |

* include acidul importat și cel recuperat

Consumul de acid sulfuric a înregistrat, de asemenea, o scădere puțin peste 100 000 t, în 1989 față de 1988. Cea mai mare scădere s-a înregistrat în sectorul îngrășămintelor și cel al pesticidelor, 149 315 t în 1989 față de 246 471 t în 1988.

Sursa: Sulphur, nr. 208, mai/iunie 1990, p. 11.

L.P.

## Prima stație electrică care generează energie electrică folosind fracțiuni reziduale

Întreprinderea de stat Valtenfall din Suedia a anunțat planul construirii primei stații care generează energie electrică din uleiuri reziduale la un cost de 480 mil. $. Stația, care va fi construită lîngă rafinăria Scanraff la Brofjorden, lîngă Gothenburg, va intra în funcțiune în 1994.
Aproximativ 500 000 t/an uleiuri reziduale contaminate din Scanraff, vor avea o foarte bună utilizare în noua instalație. Mai mult de 99,5% sulf aflat în uleiul rezidual va fi recuperat, realizîndu-se o producție de aproximativ 20 000 t/an, reducînd astfel emisiile în atmosferă de la 20 000 t/an la numai 100 t/an. Sulful recuperat va fi folosit de industria chimică. Stația energetică, care va avea 200 salariați, va utiliza gazeificarea fracțiunilor uleioase prin metoda cu ciclu mixt, folosită deja în multe ramuri ale industriei chimice. Producția stației va fi de aproximativ 350 megawați care înseamnă 1/10 din producția stației de energie nucleară de la Ringhals.

Sursa: Sulphur, nr. 208, mai/iun. 1990, p. 13.

L.P.

## Producția de sulf recuperat pe plan mondial

Perspectivele producției de sulf recuperat au o mare importanță în domeniul cererii și vor depinde de perspectivele cererii de energie și de prețuri. Din producția mondială estimată de sulf recuperat de 25 mil. t în 1989 (tabelul 1), aproximativ 59% (sau 14,8 mil. t) provin din tratarea gazelor naturale sulfuroase, 35% (8,9 mil. t) apar ca subprodus din operațiile de rafinare a fracțiunilor petroliere iar restul de 6% (mai puțin de 1,5 mil. t) provin de la alte surse, ca de exemplu, de la prelucrarea nisipurilor petrolifere, gazeificarea cărbunelui, desulfurizarea gazelor de fum.

**Tabelul 1**

PRODUCȚIA MONDIALĂ DE SULF RECUPERAT ÎN ANUL 1989

| Sursa | Mil. t | % |
|---|---|---|
| Gaze naturale | 14,8 | 59 |
| Țiței brut | 8,9 | 35 |
| Alte surse | 1,4 | 6 |
| Total recuperat | 25,0 | 100 |

La întocmirea prognozelor privind producția de sulf recuperat, aspectele energiei constituie un factor cheie, presupunînd că prețurile țițeiului vor rămîne relativ scăzute în următorii cinci ani și că diferența dintre prețul țițeiului cu conținut mare de sulf și cel cu conținut mic de sulf să fie menținut la un nivel care să încurajeze continuarea utilizării, în principal, a celui cu conținut mare de sulf.
În același timp, legislația privind limitarea conținutului de sulf în produsele de rafinărie, intră în vigoare în următorii 2—3 ani, moment în care se va încheia și actualul val de restructurări ale rafinăriilor, modernizări și îmbunătățiri. Recuperarea sulfului din rafinăriile de țiței pare să se dezvolte mult în viitorul apropiat însă curba de creștere se va aplatiza probabil, după 1995. Parțial, această tendință va fi accelerată prin creșterea utilizării gazelor naturale, în legătură cu problemele de poluare a mediului înconjurător. Cererea de gaze naturale și prețurile acestora se prevăd să crească constant în anii '90. Se prevede, de asemenea, o creștere mare a explorării zăcămintelor de gaze acide, în alte zone decît cele deja cunoscute.
Este posibil ca desulfurizarea gazelor și/sau gazeificarea cărbunelui să aibă în viitor o contribuție semnificativă la producția totală de sulf nativ înainte de anul 2 000, însă nu se prevăd creșteri importante în următorii cinci ani. (tabelul 2).

**Tabelul 2**

PERSPECTIVELE PE PLAN MONDIAL ALE PRODUCȚIEI DE SULF NATIV (mil. t)

| Anul | Țări capitaliste | Țările din Europa de est | Total |
|---|---|---|---|
| 1989 | 27,80 | 12,01 | 39,81 |
| 1990 | 28,69 | 11,78 | 40,47 |
| 1991 | 29,46 | 13,08 | 42,54 |
| 1992 | 31,47 | 13,39 | 45,38 |
| 1993 | 33,93 | 14,76 | 46,68 |
| 1994 | 34,91 | 16,18 | 51,09 |

Este posibil ca desulfurarea gazelor de fum și/sau gazeificarea cărbunelui să aducă o contribuție semnificativă la producția totală de sulf nativ înainte de anul 2000 însă nu se așteaptă creșteri importante în următorii cinci ani. Operatorii de la stațiile de energie pe bază de cărbune, în cea mai mare parte a lumii vor urmări reducerea emisiilor de dioxid de sulf în viitorul apropiat. Mulți însă se pare că vor opta pentru procedeele de neutralizare a carbonatului de calciu prin care se recuperează sulf din gazele arse sub formă de gips În Statele Unite pare inevitabilă scăderea substanțială a producției de sulf Frasch în următorii cîțiva ani, dar aceasta va fi semnificativă pînă în 1993 cînd datorită noilor zăcăminte Main Pass care se pare că vor avea o capacitate de 2,5 mil. t/an sau mai mult, producția de sulf Frash a Statelor Unite

va începe din nou să crească, trecînd de la 3,07 mil. t în 1991 la 5,0 mil. t în 1994. Industria de sulf Frash din Mexic îşi va mări producţia în perioada 1991—1993.
În contrast, Polonia este în faţa scăderii ritmului producţiei la două din cele trei zăcăminte existente şi vor exploata toate zăcămintele pentru a rămîne la nivelul aprovizionării tradiţionale de aproximativ 5 mil. t/an.
În U.R.S.S. sînt planificate unele închideri a unor zăcăminte, însă această ţară are în prezent probleme majore cu sulful recuperat şi se pare că va menţine producţia de sulf nativ la aproximativ 3 mil. t/an.

Sursa: Sulphur, nr. 208, mai/iun. 1990, p. 23.

L.P.

## Progrese recente în industria detergenţilor în Europa de vest

„Society of Chemical Industry" a organizat o conferinţă în legătură cu progresele recente în industria detergenţilor în martie 1990, la care au participat 400 delegaţi din 30 ţări. S-a sugerat utilizarea detergenţilor pe bază de săpun în scopul reducerii efluentului poluant. S-a menţionat superioritatea săpunurilor cu potasiu care au o bună performanţă la spălare, ca detergent lichid convenţional. Pentru utilizarea detergenţilor trebuie să se ţină seama de compoziţia fibrei (a ţesăturii) şi de cererea de curăţire astfel maşina de spălat să poată folosi ingredienţi corespunzători detergentului respectiv.

În prezent, detergenţii care predomină sînt cei pe bază de fosfor care reprezintă o piaţă semnificativă pentru producătorii de roci fosfatice, fosfor şi acid fosforic.
Producătorii de zeoliţi prevăd însă scăderea în continuare, în anii '90 a consumului de detergenţi pe bază de fosfor, atît în Europa cît şi în S.U.A.

La această conferinţă s-a discutat tendinţa industriei de detergenţi în Europa de vest. Consumul de tripolifosfat de sodiu (STPP) a fost în 1989 de ~1 mil. t. Această cantitate este constituită din ~500 mii t STPP utilizate cu ~230 mii t zeoliţi şi ~50 mii t polimeri (care sînt utilizaţi în combinaţie cu zeoliţii). Produsele menţionate totalizează 780 mii t. Diferenţa pînă la 1 mil. t nu este explicată, însă poate să rezulte din cantitatea de săpun utilizată drept component în unii detergenţi lichizi pentru spălările grele (spălători). Consumul de zeoliţi pentru detergenţi, în Europa de vest s-a apreciat la 350 mii t în anul 1989. Se menţionează că fosfaţii încep să fie înlocuiţi cu derivaţi silicioşi cristalini în zeoliţii A. Acest produs nu poluează mediul înconjurător deoarece cînd ajunge în mediul înconjurător, produsul se descompune în componenţii săi minerali care sînt nisip, produsul alcalin şi alumina. Însă pentru a ajunge la nivelul performanţelor produselor STPP, trebuie să fie utilizat cu diferiţi polimeri care pun problema biodegradabilităţii.

Forţa conducătoare pentru creşterea consumului de componenţi zeolitici ar fi legislaţia împotriva includerii fosfaţilor în detergenţi. Implicaţia unei astfel de legislaţii însă ar fi că zeoliţii nu au o tehnologie suficient de dezvoltată în ceea ce priveşte încorporarea lor de exemplu în detergenţii lichizi pentru spălătorii. În prezent tehnologia este, în special, pusă la punct pentru încorporarea STPP, deci a compuşilor cu fosfor, pentru această categorie de detergenţi. Pentru viitor se preconizează dezvoltarea aditivilor detergenţi derivaţi din silicaţi. Aceştia includ aluminosilicaţii de sodiu amorfi (ASAS) şi clasa silicaţilor stratificaţi. Produsele ASAS diferă de zeoliţi prin: lipsa unei structuri cristaline, gamă largă compoziţională, fabricarea lor şi natura comportării de înmuiere în apă. Toate acestea fac ca aceste produse să poată fi brevetate. Silicaţii stratificaţi sînt silicaţi cristalini hidrataţi care sînt uşor solubili în apă şi au proprietăţi intermediare între silicatul obişnuit şi un zeolit. Se pare că pentru această clasă, concurenţa cu fosfaţii se va intensifica dacă nu vor interveni reglementările cu privire la protecţia mediului înconjurător.

S-a pus, de asemenea, în discuţie folosirea detergenţilor lichizi, neapoşi pentru spălătorii. Trecerea de la sistemele apoase la cele neapoase permite realizarea unor produse foarte concentrate, care conţin componenţi ca perhidrol pentru albire şi activatori de înălbire. Aceştia par a fi interesanţi deoarece pătrunderea lentă a detergenţilor lichizi pentru spălătorii în Europa se datoreşte absenţei perhidrolului în formulare. Rezultatele testelor au arătat că formulările cu produse neapoase care conţin componentul fosfor au performanţe mai bune decît detergenţii sub formă de pulberi sau cele lichide obişnuite, respectiv este necesară 1/3 din doză. ICI consideră că aceşti compuşi neapoşi nu afectează mediul înconjurător.

Testele ICI au arătat că pătrunderea în scoarţa pămîntului a fost foarte puternică cînd au fost utilizaţi detergenţi lichizi cu fosfor. Firma Hoechst însă a menţionat că STPP produs de aceasta nu cauzează pătrunderea în scoarţa pămîntului. Acidul nitrilotriacetic (NTA), un posibil înlocuitor al fosfaţilor, s-ar putea să nu fie acceptat datorită faptului că este suspect din punct de vedere al toxicităţii. Produsul este fabricat deja de BASF.

Sursa: Phosphorus & Potassium, nr. 167, mai/iun. 1990, p. 12.

L.P.

## Îmbunătăţirea productivităţii energiei în industria chimică din S.U.A.

În perioada 1985—1988, companiile chimice din SUA au înregistrat o creştere importantă a productivităţii energiei. Studiul a fost realizat de Chemical Manufactures Assn. (CMA) pentru 89 firme din industria chimică. Productivitatea energiei este diferenţa dintre cantitatea de energie consumată şi producţia industrială.

Creşterea achiziţionării de combustibil şi energie, din 1985 pînă în 1988 este aproape în întregime în sectorul gazelor naturale. Alte forme ale consumului de energie au rămas practic constante în această perioadă. Consumul de energie în industria chimică (combustibil, energie şi materii prime) este dominat de gazele naturale şi gazele naturale lichefiate. Cele 89 firme menţionate au consumat aproximativ 2,5 quads gaze naturale şi derivaţi ai gazelor naturale în 1988, din care aproximativ 1 quads, s-a utilizat ca materie primă.

Consumul de petrol şi derivaţi ai LFG, nafta şi motorină (în principal ca materii prime), totaliza 14 quads sau 700 mii barili/zi. Consumul de energie în industria chimică în anul 1988 reprezenta ~19% din consumul industrial de energie al SUA şi 6,8% din consumul total de energie al ţării.

Sursa: Hydrocarbon Processing, 69, nr. 2, febr. 1990, p. 21.

L.P.

## O nouă instalaţie de polipropilenă în Franţa

Firma Exxon Chemical va construi o instalaţie de polipropilenă la Notre-Dame de Gravenchon, în Franţa. Aceasta va avea o capacitate de 140 mii t/an şi va intra în funcţiune în trimestrul IV/1991. Instalaţia va utiliza materiile prime de la o instalaţie de cracare cu abur alăturată.

Exxon de asemenea va extinde capacitatea instalaţiei de cracare cu abur. Capacitatea instalaţiei de etilenă va creşte de la 315 mii t la 400 mii t/an şi în acelaşi timp, capacitatea instalaţiei de propilenă va fi mărită de la 500 mii la 270 mii t/an. Costul per tonă a acestei diferenţe de capacitate va fi de aproximativ jumătate din costul capacităţii iniţiale echivalente. Extinderea constă în principal în modificarea echipamentului existent şi înlocuirea unor compresoare.

Exxon Chemical are încă două alte instalaţii de cracare cu abur în Europa, una în Marea Britanie la Fawley şi una în Scoţia la Fife. Cu completarea acestor proiecte şi cu actualele studii de extindere a instalaţiei de la Fife, firma Exxon are acces în Europa la o capacitate totală de 950 mii t/an etilenă şi 500 mii t/an propilenă.

Sursa: Hydrocarbon Processing, 69, nr. 2, febr. 1990, p. 45.

L.P.

### Situaţia pieţei catalizatorilor din rafinăriile din Statele Unite

O estimare a mărimii şi naturii pieţei actuale a catalizatorilor din rafinăriile din Statele Unite este prezentată în tabelul 1. Estimarea s-a realizat prin combinarea cantităţii de materie primă trecută prin instalaţie cu media industrială pentru catalizatorul utilizat şi preţ. Cînd cantitatea de materie primă se măreşte, creşte totodată şi cantitatea de catalizator. Se observă că gradul de utilizare în instalaţia de distilare atmosferică şi cea de hidrocracare este de aproximativ 0,8. Totuşi, în cazul cracării catalitice, acesta este de aproximativ 0,9. Diversele procese de prelucrare consumă o gamă largă de catalizatori şi preţurile catalizatorilor depind de materia primă şi tipul prelucrării. Cracarea catalitică oferă singura piaţă mai mare pentru catalizatorii de rafinare. Cele mai

**Tabelul 1**

SITUAŢIA CATALIZATORILOR DIN RAFINĂRII DIN S.U.A. ÎN 1990

| Procesul | Capacit. (mil. bpsd) | Gradul de utiliz. | Materia primă trecută în procesul tehnolog. (mil. bpsd) | Consum de catal. | | Cost $/lb | Vînzări mil. $ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | lb/bl. | mil. lb | | |
| Cracare catalitică | 5,35 | 0,9 | 4,80 | 0,23 | 400 | 0,70 | 280 |
| Alchilare, $H_2SO_4$ | 0,63 | 0,9 | 0,57 | 22,0 | 4 600 | 0,045 | 210 |
| Hidrotratare | 9,46 | 0,9 | 8,50 | 0,012 | 37 | 2,20 | 80 |
| Hidrocracare | 1,25 | 0,8 | 1,00 | 0,02 | 7 | 9,00 | 60 |
| Reformare catalitică | 3,92 | 0,9 | 3,50 | 0,004 | 5 | 6,50 | 31 |
| Alchilare, HF | 0,40 | 0,9 | 0,36 | 0,07 | 9 | 0,80 | 7 |
| Izomerizare | 0,47 | 0,9 | 0,42 | 0,002 | 0,3 | 6,00 | 2 |
| TOTAL | | | | | | | 670 |

Capacităţile, pe procese de prelucrare sînt date de „U.S. Department of Energy" (DOE).

importante calităţi cerute acestor catalizatori sînt: randament înalt de benzină, îmbunătăţirea cifrei octanice a benzinei, rezistenţă mare la otrăvire, accelerarea combustiei de CO în timpul regenerării, conţinut scăzut de $SO_X$ în gazele reziduale din regenerator, îmbunătăţirea proprietăţilor olefinice a produselor gazoase, activarea procesului de cracare. Odată cu scăderea preţului ţiţeiului, consumul de catalizator a scăzut şi piaţa catalizatorilor de cracare a devenit competitivă. Formulările speciale pentru aplicaţiile în cracările specifice au totuşi bune perspective.

Sursa: Hydrocarbon Processing, 69, nr. 2, febr. 1990, p. 53.

L. P

# Note tehnice

### O nouă răşină pentru compozite cu performanţe înalte

În Marea Britanie s-a pus la punct o nouă răşină pentru compoziţite (cod 977-2) .Această răşină cu rezistenţă mare permite să se multiplice cu un factor de 5 rezistenţa sa la comprimare după şoc a pieselor din compozitele care o conţin, în comparaţie cu răşinile epoxi clasice. Răşina 977-2 este constituită dintr-un prepolimer avînd un lanţ termoplastic de tipul Victrex, care conferă rezistenţă la şoc şi funcţii epoxidice care permit reticularea. Această răşină cu fibre de carbon din noua generaţie deschide perspective noi de utilizare a compozitelor chiar şi pentru realizarea de aripi de avioane de transport. Preţul acestei răşini nu va depăşi cu 10—15% pe cel al răşinilor epoxidice obişnuite utilizate în compozite.

Informations Chemie, nr. 304, apr. 1989, p. 97.

L.B.

### Un substitut sintetic al heparinei

Numeroase maladii sînt legate de dezvoltarea necontrolată a vaselor capilare. Acest fenomen poate fi inhibat prin acţiunea asociată a heparinei sau a fragmentelor sale neanticoagulante cu un steroid angiostatic apropiat. O echipă de cercetători americani au stabilit că există un sinergism de acelaşi ordin, dar mult mai puternic (100 pînă la 1000 ori mai puternic), între diferiţi derivaţi ai ciclodextrinei (o familie de oligozaharide ciclice obţinute prin fermentare) şi, în special, la tetradecasulfatului de beta-ciclodextrină şi steroizii angiostatici. Ciclodextrina (şi în special derivatul său polisulfat) este o moleculă extrem de hidrofilă şi hidrosolubilă, care prezintă o cavitate internă hipofilă, capabilă să formeze complecşi de incluziune cu moleculele lipofile ca, de exemplu, hidrocortizonul sau cortexolonul.

Informations Chimie, nr. 305, mai 1989, p. 106.

L.B.

# tehnico-ştiinţifice

## Utilizări ale laserilor IR în industria chimică

Se prezintă unele reacţii tipice şi procese în care utilizarea laserilor IR are o serie de avantaje. Aceste exemple sînt prezentate pentru a trezi interesul specialiştilor asupra importanţei acestei metode şi aplicării în chimie.

În ultimii ani, heterolaserii semiconductori şi-au consolidat poziţia. Laserii şi-au găsit o largă utilizare în fizică, electronică, biologie, medicină, chimie, tehnica de comunicaţii şi construcţie. Pe baza unei analize teoretice şi experimentale profunde, s-a constatat că nu toate formele energiei de activare (electronică, vibratorie, rotativă şi de translaţie) sînt la fel de importante pentru desfăşurarea reacţiei chimice. În multe reacţii chimice, care au loc în stadiul electronic de bază al reactivilor, este utilă activarea reactivilor, mai ales pe treptele vibratorii de libertate. Spre deosebire de metodele tradiţionale care permit prepararea întregului spectru de reactivi activi, prin interacţiune cu radiaţia în IR a laserului, se pot activa reactivi cu o densitate specifică vibratorie de suprafaţă. Prin absorbţia cuantei de radiaţii în IR creşte amplitudinea dintre atomi în legătura chimică. Energia unui foton infraroşu nu este suficientă pentru disocierea legăturii chimice în stadiul iniţial, iar prin absorbţia lui se mută stadiul de excitaţie vibratorie cu o treaptă. Dacă legătura chimică trebuie să se disocieze, este necesar să absoarbă dintr-o dată un număr mai mare de fotoni infraroşii. Din toate tipurile de laser IR cunoscute, cel mai bun este laserul $CO_2$. Acesta are avantajul că realizează un randament mare în regim continuu sau de pulsaţie, într-o instalaţie relativ simplă.

Într-un tub umplut cu un amestec de $CO_2$, azot şi heliu, se excită moleculele din mediu prin ciocniri reflexibile cu electronii liberi. Azotul şi heliul se adaugă la $CO_2$ în scopul măririi eficienţei ciclului de excitaţie-emisie, azotul adăugîndu-se pe prima treaptă, iar heliul, pe ultima treaptă. Laserul cu $CO_2$ radiază în intervalul 9,2–10,9 micrometri. Din legăturile care absorb energia în această gamă, fac parte legăturile C–C, C–O, C–F, Si–F, S–F, P–O, W–O şi S–H. La o descărcare electrică transversală în laserul $CO_2$, la 0,1 MPa au loc următoarele procese: excitaţia prin descărcare electrică, dezactivarea moleculei de azot excitate vibratoriu prin transfer pe moecula de $CO_2$, emisia laserului cu transfer la un nivel energetic de vibraţie inferior şi revenirea la stadiul iniţial.

Sînt menţionate, în continuare, domeniile mai importante de aplicare a laserilor IR în chimie.

*a. Piroliza omogenă indusă de laser (POIL).* Piroliza laserului este o reacţie care, spre deosebire de pirolizele convenţionale, nu este influenţată de peretele reactorului şi are loc într-un volum mic de fază gazoasă. În amestecul gazos reactiv-sensibilizator sau reactiv – sensibilizator – gaz inert, în interiorul reactorului are loc absorbţia radiaţiei laserului de $CO_2$ continuu sau în pulsuri, cu un sensibilizator ($SF_4$, $SiF_6$, $BCl_3$) şi o termolizare rapidă a radiaţiei absorbite ca urmare a mutaţiilor intra şi intermoleculare rapide, de vibraţie şi translaţie de energie. La piroliza laserului, mai precis, la o piroliză omogenă indusă de laser cînd reactorul nu trebuie să fie un absorbant bun de radiaţie, în cîteva milisecunde se poate atinge o temperatură de cîteva mii K. Temperatura de reacţie în „segmentul cald" nu se schimbă lent, ci este caracterizată prin gradienţi. Este influenţată de tipul gazului inert, de concentraţia sensibilizatorului, de raza efectivă a laserului şi de $\eta$-ul instalaţiei. La piroliza alcanilor cu catene drepte, la 600–800°C, s-au obţinut randamente mult mai mici de etilenă decît la piroliza omogenă indusă de laser a alcanilor identici. La piroliza omogenă indusă de laser a hidrocarburilor nu apare reacţia Retro-Diels-Alder la izopren, aceasta fiind una din primele reacţii în studierea cărora s-a folosit piroliza laserului. Deşi produsul de bază este izoprenul, mecanismul de transformare este complex ceea ce o dovedeşte formarea benzenului, toluenului şi a hidrocarburilor poliaromatice superioare. Descompunerea 1-limonenului este mai selectivă la plasarea laserului cu pulsuri în prezenţa sensibilizatorului $SiF_4$. Descompunerea termică a octofluorciclobutanului are loc între 360–500°C, dar reacţiile secundare de pe pereţii reactorului permit formarea oxizilor de carbon pe lîngă difluoretenă. Dimpotrivă, la descompunerea octofluorciclobutanului prin radierea laserului IR într-un interval 949 $cm^{-1}$, descompunerea are loc foarte selectiv. Eliminarea 1,2 dicloretanului şi a altor hidrocarburi policlorsubstituite prin metoda POIL este foarte eficientă. Deoarece aplicarea laserului $CO_2$ este foarte pretenţioasă din punct de vedere energetic, piroliza omogenă indusă de laser, a 1,2-dicloretanului se realizează cu ajutorul unui laser XeCl excimer.

*b. Eliminarea impurităţilor.* Multe impurităţi din clorura de vinil, chiar în cantităţi foarte mici, acţionează cu inhibitori de polimerizare şi influenţează considerabil proprietăţile PVC obţinut. Eliminarea impurităţilor cu ajutorul laserului este un prim exemplu al folosirii lui în fabricarea compuşilor chimici pe scară semiindustrială.

Un procedeu de eliminare a impurităţilor din produsele chimice gazoase cu ajutorul laserilor IR, cel pe bază de laser $CO_2$ ocupă un loc deosebit şi serveşte mai ales la prepararea compuşilor organici foarte puri pentru fabricarea semiconductorilor şi a fibrelor optice. Principiul separării constă în descompunerea selectivă a impurităţilor în produse care se pot separa uşor. Primul exemplu al acestei aplicaţii a laserului a fost prepararea clorurii de As cu puritatea necesară dopării siliciului cu As. Tot pe metoda laserilor se bazează disocierea selectivă multifotonică a 1,2-diclroetanului, respectiv, a tetraclormetanului la acetilenă, clorură de vinil şi HCl, respectiv la tetracloretilenă şi hexacloretan, ceea ce permite reducerea concentraţiei lor sub 10–100 p.p.m. Eliminarea fosgenului şi a impurităţilor organice din clorura de bor şi eliminarea diboranului din silan se realizează cu radiaţia laserului care absorabe compusul epurat, descompunîndu-se impurităţile care sînt labile din punct de vedere termic.

Institutul de baze teoretice ale tehnicii chimice din cadrul Academiei de ştiinţe din Cehoslovacia, are, în fază de cercetare, aplicarea tehnicii laserului la epurarea clorurii de bor care ar putea să acopere cerinţele industriei electrotehnice din ţară.

*c. Prepararea pulberilor de coacere.* Această metodă utilizată pentru noua generaţie de motoare cu ardere pe bază de siliciu, carbid şi nitrură de siliciu prin stimularea cu laseri a reacţiilor de descompunere D–G prezintă o serie de avantaje faţă de metoda cea mai frecvent folosită de preparare a acestora prin piroliza convenţională a amestecurilor respective.

*d. Chimia presiunilor înalte.* Presiunile mari care depăşesc frecvent 20 MPa influenţează favorabil desfăşurarea reacţiilor unor compuşi foarte stabili, ca de exemplu, fluorura de sulf cu trimetilclorsilan. Unele reacţii ale acestui compus stabil se pot iniţia prin radiaţii de ionizare sau prin radiaţii ale laserului $CO_2$. Celelalte reacţii ale fluorurii de sulf stimulată cu laser $CO_2$, studiate în Cehoslovacia, dovedesc posibilitatea folosirii laserului la sinteza agenţilor de fluorurare. Dintre domeniile de perspectivă, face parte şi producerea componentelor microelectronice. Este vorba de depunerea chimică a metalelor semiconductoare sau a produselor de izolare. Laserii influenţează poziţia interacţiunii dintre faza gazoasă şi solidă (metoda pirolitică) sau excitaţia vibratorie a componentelor fazei gazoase (metoda fotolitică). Este cunoscută depunerea vaporilor de Si la descompunerea silanilor şi tetraclorsilanului descompunerea clorurii de titan în prezenţa $H_2$ şi $CO_2$ (depunere de $TiO_2$) sau descompunerea carbonililor de metale depunere de Ni, W, Fe).

*e. Separarea izotopilor.* Reacţiile selective izotopice iniţiate cu laseri IR se pot folosi pentru separarea, respectiv, îmbogăţirea izotopilor. O atenţie mare s-a acordat în prezent izotopului $^{13}C$, cele mai indicate produse pentru fotodisocierea selectivă izotopică fiind hidrocarburile fluorhalogensubstituite. Singurul procedeu industrial de separare a izotopilor cu laseri IR este separarea deuteriului prin disocierea hidrocarburilor fluorurate.

*f. Cataliză.* De mare perspectivă este folosirea industrială a fotocatalizei cu laseri. Prin aceasta se înţelege un sistem catalitic stimulat cu laseri, în care, prin iradierea unui precursor corespunzător s-a format sau s-a activat un catalizator, a cărui activitate ar fi suficientă pentru $10^2-10^3$ cicluri ale reacţiei catalitice. Printre alte utilizări viitoare ale laserilor IR, în acest domeniu se poate menţiona: prepararea unor catalizatori speciali, a unor produse chimice precum şi activarea reacţiilor catalizate eterogen. Teoria catalizei eterogene indusă cu laser se bazează pe faptul că radiaţiile laserului pot să influenţeze reacţiile chimice de suprafaţă, prin diferite mijloace, care depind de starea fizică şi chimică a moleculelor excitate şi de spectrul de frecvenţă al sistemului de molecule adsorbite la suprafaţă. Laserii IR se folosesc cu succes în sintezele greu de realizat ale compuşilor organici cu bor. Dintre reacţiile catalitice, se aminteşte clorurarea borului în care clorura de bor reacţionează cu benzen la 900 K în prezenţa unui catalizator de paladiu.

*g. Chimie analitică.* Reacţia ionilor metalelor tranzitorii formate prin desorbţie cu laseri şi cu substanţe organice permite obţinerea unor proprietăţi distinctive ale spectrometriei de masă în combinaţie cu cromatografia gazoasă. Tehnica de identificare a mostrelor se foloseşte în spectrometria de masă pentru determinarea anticipată a activităţii biologice a antibioticelor, pentru localizarea legăturilor duble conjugate în compuşii alifatici, pentru caracterizarea culturilor de bacterii prin analiza mediului de creştere etc. Ionii metalelor obţinuţi cu ajutorul sursei de desorbţie cu laseri, care se găseşte într-un spectrometru de masă Fowier, s-au folosit pentru reacţia acestora cu substanţe organice. Pentru aceşti ioni ($Sc^+$, $Y^+$, $La^+$, $Ta^+$, $V^+$, $Nb^+$, $Cr^+$, $Fe^+$, $Co^+$), s-au strîns date privind reacţiile lor cu substanţe organice.

Ropa a Uhlie, 30, nr. 8, 1989, p. 117.

L.P.

## Impurităţile în rocile fosfatice I.

Toate rocile fosfatice conţin impurităţi. Rocile fosfatice există în depozitele naturale alături de alte minerale şi, de multe ori, în complex cu multe specii de mineral. Fosfatul cu făină de oase din calcar (BPL = Bone phosphate of lime) este cunoscut ca fosfat tricalcic. Dacă se doreşte ca minereul să fie pur, trebuie să fie prelucrat în laborator, cele mai multe minereuri fiind cunoscute ca apatite. O rocă fosfatică BPL 100% nu este cunoscută.

Dacă originea este sedimentară sau vulcanică, roca fosfatică de obicei există în asociaţie cu carbonaţi şi silice. Pot fi prezenţi, de asemenea, carbonaţi ca de exemplu dolomite alături de fier şi aluminiu în diferite forme şi materiale organice din plante şi animale. Acestea sînt impurităţile obişnuite; mai sînt multe altele. Utilizarea acestora, neprelucrate sînt în atenţia forurilor care se ocupă de problemele mediului înconjurător. Impurităţile afectează reactivitatea, coroziunea, performanţa filtrului, capabilitatea pompării şi de asemenea, proprietăţile acidului fosforic rezultat.

Mineralul fosfatic din zăcămintele de roci fosfatice este fluorapatita, $3\ Ca_3(PO_4)_2$. În formă pură, această substanţă are un conţinut de $P_2O_5$ de 42%, echivalent cu circa 91% BPL şi constă din fosfat de calciu şi fluorură de calciu. Roci fosfatice utilizate la scară industrială, cu un conţinut de 80% BPL, 37% $P_2O_2$ sînt întîlnite destul de rar în prezent. Roca cu 70–72% BPL, 32–33% $P_2O_5$ poate fi considerată ca normală, deşi tipurile de rocă cu un grad substanţial mai scăzut decît 70% BPL sînt utilizate de mulţi ani. În unele cazuri, în prezent, materialul BPL 60% este considerat utilizabil din punct de vedere economic. Raportul $CaO/P_2O_5$ din rocă este principalul indicator al consumului de acid sulfuric. De exemplu, pentru a produce o tonă $P_2O_5$ ca acid fosforic din rocă BPL 75% sînt necesare aproximativ 2,5 tone acid sulfuric; dacă se utilizează BPL 65% sînt necesare 3 tone sau mai mult, în funcţie de impurităţile prezente. Cantitatea de gips ca subprodus este corespunzător mare. Astfel, deşi calciul este un constituent natural în apatită, cantităţi suplimentare de calciu asociate cu roci fosfatice de calitate inferioară pot fi considerate impurităţi deoarece au efecte profunde asupra aspectelor economice în timpul prelucrării.

*Fluorul* este prezent în aproape toate rocile fosfatice datorită conţinutului de fluorură de calciu din fluoarpatită. În funcţie de tipul şi originea rocii, fluorul poate reprezenta 2–4% din greutatea totală. Acidul sulfuric reacţionează cu fluorurile în secţia de atac din instalaţia de acid fosforic, eliberînd acid fluorhidric. Acesta este foarte corosiv, sub formă de vapori, la temperaturi dominante însă dacă este prezentă suficientă silice în roca fosfatică – şi de obicei este – se formează acid fluosilicic mult mai puţin corosiv. Dacă roca are un conţinut neobişnuit de scăzut de silice, se poate adăuga silice reactivă sub formă de argilă sau alte materiale convenţionale, pentru a putea fi siguri că tot fluorul din rocă este transformat în acid fluorhidric. În funcţie de condiţiile reacţiei, o parte din acidul fluosilicic se dezvoltă sub formă de vapori, iar restul rămîne în fază lichidă, formînd fluosilicaţi cu alte specii în mediul de reacţie.

O parte din aceşti fluosilicaţi conduce la formarea reziduurilor, în timp ce cea mai mare parte din acidul fluosilicic rămas apare ca vapori în ţeava de evacuare a evaporatorului în timp ce acidul este concentrat. Regulile de poluare a aerului, în multe ţări, nu permit evacuarea liberă a vaporilor conţinînd fluor, fiind instalată o aparatură de spălare pentru controlul emisiilor.

*Carbonaţii* sînt de asemenea, impurităţi frecvente în rocile fosfatice. Se pot prezenta sub formă de carbonat de apatită, calcar, dolomită sau calcită precum şi sub alte forme. Rocile din depozitele sedimentare conţin adesea carbonat într-o formă care produce reactivitate, dat fiind că rocile de origine vulcanică, chiar în asociaţie cu calcita drept carbonatită, sînt de obicei puţin reactive. Adesea roca conţinînd carbonat foarte reactiv este utilizată pentru aplicarea directă ca îngrăşămînt, deoarece este uşor solubilizată în solurile acide. În reacţia cu acidul sulfuric, carbonatul tinde să producă efervescenţă, creînd spumă care este stabilizată în prezenţa unei substanţe organice în rocă. Aceasta poate cauza dificultăţi în instalaţiile de acid fosforic, deoarece producţia poate suferi restricţii pentru a preveni revărsarea din reactor care duce la pierdere de produs, pericol pentru personal şi expunerea la coroziune a părţilor din instalaţii neprevăzute pentru acest fenomen. De aceea, roca fosfatică cu conţinut înalt de substanţă organică este adesea calcinată după îmbogăţire, pentru a elimina materialul organic; însă, în felul acesta, se reduce reactivitatea deoarece carbonatul este, de asemenea, distrus. S-au folosit diverşi aditivi pentru controlul stabilizării spumei, incluzîndu-se uleiuri şi alcooli cu catenă lungă. Materiile organice pot, de asemenea, să conducă la decolorarea acidului de pe filtru („acidul negru") şi poate astupa sita filtrului.

*Fierul, aluminiul, magneziul, sodiul şi potasiul* sînt cele mai cunoscute impurităţi cationice în rocile fosfatice. Fierul şi aluminiul sînt de obicei prezenţi în cantităţi similare (puţin mai mult aluminiu decît fier). Prezenţa aluminiului în acidul fosforic, în general, este considerată folositoare în formarea cristalului şi deci, în filtrare, contribuie la reducerea coroziunii. Însă, în concentraţie mare, atît fierul cît şi aluminiul formează geluri insolubile în complecşi cu fosfaţii şi fluosilicaţii care măresc viscozitatea acidului şi înfundă filtrul în timpul fabricării acidului şi pot mai tîrziu să se instaleze ca reziduu în timpul depozitării.

Magneziul, sodiul şi potasiul toate tind să formeze complecşi fosfatici şi fluosilicaţi, care împiedică cristalizarea sulfatului de calciu sau măresc viscozitatea acidului; efectul acestora este deci mult simţit la filtru şi în operaţiile următoare, cum ar fi concentrarea şi manipularea acidului concentrat. Magneziul, îndeosebi, are un mare efect asupra viscozităţii dacă este prezent în cantitate apreciabilă.

Multe alte impurităţi din rocă, care ajung în acid, măresc, de asemenea, cantitatea de reziduuri şi precipitări secundare cînd acidul este concentrat la calitate industrială sau la acid superfosforic.

Alte impurităţi cationice tind să fie specifice unor tipuri speciale de rocă. De exemplu, fosfaţii vulcanici conţin adesea *elemente din pămînturi rare (lantanide)*, ca şi *stronţiu şi bariu*, care tind să inhibe recristalizarea sulfatului de calciu. Aceste elemente, deci, afectează tipul tehnologiei de cristalizare convenabil pentru producerea acidului fosforic. Roci fosfatice de origine specifică, conţin adesea impurităţi unice, cum ar fi *dioxidul de titan* în rocile din Tapira (Brazilia) şi *cupru* în rocile din Phalaborwa (Africa de Sud).

Printre alte impurităţi anionice alături de fluor, *clorul* este nedorit la nivel de ~300 p.p.m. (0,03%) şi este deosebit de nedorit la ~1 000 p.p.m. deoarece este foarte corosiv, în special în asociaţie cu acidul fluorhidric şi acidul sulfuric. Sînt necesare materiale speciale în secţiile de reacţie ale instalaţiilor de acid fosforic proiectate să utilizeze roci cu conţinut înalt de clor.

*Efectul impurităţilor asupra producţiei de îngrăşăminte.* Impurităţile din rocile fosfatice duc la costuri suplimentare în prelucrarea acestora în acid. Producţia de fosfaţi necesari în hrana animalelor necesită un acid de înaltă puritate deoarece fluorul şi alte impurităţi pot restitui produsul necorespunzător pentru consumul animalelor.

Deşi acidul fosforic necesar pentru fabricarea îngrăşămintelor cu fosfor nu necesită să fie pur, impurităţile provenite din rocă pot avea un efect major asupra naturii şi proprietăţilor produselor, în special cînd este necesară amoniacarea. Astfel, fierul şi aluminiul pot mări tendinţa de aglutinare a superfosfatului triplu, deşi această problemă este mai degrabă asociată cu impurităţile din rocă decît cu impurităţile din acid. Toate impurităţile cationice implicate în formarea reziduurilor în acidul fosforic tind să formeze complecşi fosfatici insolubili în apă cînd acidul conţine amoniac sau grupări amoniu, care scad conţinutul de $P_2O_5$ solubil în apă, din produs. Magneziul formează fosfatul de magneziu şi amoniu, $MgNH_4PO_4$, un precipitat insolubil. Nivelul înalt de magneziu şi de alte impurităţi în unele roci din Florida, constituie dificultăţi în obţinerea DAP cu specificaţia internaţională 18:46:0 cu 46% $P_2O_5$ solubil în apă. În prezent au crescut preocupările în domeniul nivelului elementelor toxice în acidul fosforic şi în îngrăşămintele cu fosfor. Multe roci sedimentare conţin cadmiu, în timp ce unii fosfaţi vulcanici conţin elemente ca de exemplu stronţiu şi cesiu.

Fertilizer Internaţional, nr. 283, mar. 1990, p. 27.

L.P.

## Creşterea rolului sulfului în agricultură

Firma Fluid Fertilizer Foundation (FFF) a examinat de curînd rolul sulfului ca element nutritiv în agricultură.

Profitabilitatea multor culturi este în creştere în funcţie de calitatea produselor finale recoltate. Calitatea poate, de asemenea, să fie influenţată de conţinutul în proteine şi în acest sens, sulful apare ca un element major. Calitatea grîului pentru pîine, unde conţinutul de proteine şi compoziţia, în general, determină profitabilitatea, este în funcţie de raportul N:S. Diverse studii au demonstrat că adăugarea de sulf va mări conţinutul de S în nutreţ şi va reduce raportul N:S, fără să pară un efect semnificativ asupra randamentului.

Uniunea Sovietică este prima ţară, din punct de vedere al studierii efectelor îngrăşămintelor cu sulf asupra randamentelor culturilor. S-a observat că o deficienţă înaltă de sulf este frecventă pentru solurile bine drenate şi cu conţinut humic scăzut, din regiunile cu precipitaţie înaltă. Pe de altă parte, deficienţa de sulf s-a observat rar în solurile saline în ţările din mijlocul Asiei. Eficienţa îngrăşămintelor cu sulf depinde, în principal, de conţinutul de sulf din precipitaţiile atmosferice. Cantitatea de sulf din aceste surse depinde de sezon, de cantitatea precipitaţiilor şi de concentraţia la scară industrială şi se află între 13,0 kg/ha în regiunea Kalinin, pînă la 2,2 kg/ha în regiunea Astrahan.

Efectele pozitive ale îngrăşămintelor cu sulf au fost notate în multe părţi ale ţării, fiind incluse zonele: Ucraina, Bielorusia, Moscova şi Krasnoiarsk. Diverse experimente în cîmp şi în recipient au demonstrat că sulful elementar este mai eficient în soluri de pajişte bogate în materii organice, avînd în vedere că gipsul, borogipsul şi fosfogipsul sînt mai eficiente în soluriie acide şi uşoare.

În China, cercetările efectuate între 1979 şi 1987 au identificat aproximativ 300 000 ha de culturi de orez în Hunnan care au carenţă de sulf. Aceste zone deficiente în sulf se întîlnesc, în principal, în regiunea nord-tropicală, subtropicală şi pe văile rîurilor. Fermierii, în regiunea nord-tropicală, în provincia Yunnan, au, în general, numai o recoltă de orez, pe an, cu un randament mediu de ~3—4 t/ha şi se aplică îngrăşămînt natural pe cîmp. În anii recenţi, a început să se dezvolte plantarea orezului hibrid şi utilizarea îngrăşămintelor cu azot şi fosfor. Aceasta realizează numai un efect minim asupra randamentului care poate ajunge la ~4—5 t/ha. Lipsa solurilor cu sulf a fost identificată ca un motiv principal al acestei creşteri mici. În plus, din cauza aciditătii din sol, fermierii utilizează de obicei îngrăşăminte cu fosfor — magneziu — calciu, fără sulf, pentru a neutraliza aciditatea. Aceştia au început, recent, să planteze grîu în timpul iernii, care mai departe intensifică problemele deficienţei. Testele de sol arată că, pe o suprafaţă de 100 000 ha cultivate cu orez, în zona nord-tropicală, disponibilul de sulf este de numai 2—50 p.p.m. Studiile din 1979 au arătat că aplicarea a 150 kg/ha de gips sau fosfogips pot mări randamentul cu 1,6—1,65 t/ha. În zona sub-tropicală, aplicarea a 90—150 kg de gips sau fosfogips, sau 30 kg sulf, duce la o creştere a randamentului între 0,75—1,5 t/ha orez.

Deoarece există cîteva industrii în regiunea Yunnan, conţinutul de sulf în apa de ploaie şi în apa de irigaţie este foarte scăzut. Simptomul deficienţei sulfului este răspîndit, astfel că, aplicarea sulfului ar avea o influenţă semnificativă asupra calităţii şi a numărului de spice de orez, cu toate că efectul asupra greutăţii grăuntelui şi a lungimii spicului este minor. Dacă sulful este aplicat înainte de cultivare, conţinutul de clorofilă în orez este de 0,53 g/g care este mai mare decît în planta de orez din zonele cu deficienţă de sulf. La recoltare din părţile fără sulf, s-a observat o acumulare de azot în frunze şi un conţinut scăzut de proteine în seminţe. Culturile unde s-a aplicat sulf nu au prezentat aceste deficienţe. Aceasta demonstrează că, în condiţiile deficienţei de sulf, azotul absorbit de plantă nu este utilizat în întregime. Cînd s-a aplicat aceeaşi cantitate de gips şi sulf elementar, sub formă de pudră la orez transplantat din zone cu deficienţă de sulf, randamentul de orez în cîmp la care s-a aplicat gips a fost cu 6—9% mai mare decît de pe terenurile în care s-au aplicat sulf sub formă de pulbere. Efectul economic a fost important cînd gipsul sau fosfogipsul a fost aplicat în cîmpurile de orez în proporţie de 150 kg/ha.

Fertilizer Internaţional, nr. 283, mar. 1990, p. 32.

L.P.

## Tratarea şi îndepărtarea deşeurilor în rafinăriile din S.U.A.

Ca urmare a deciziei Congresului S.U.A. din 1984, tratarea şi îndepărtarea deşeurilor din rafinării a devenit o problemă din ce în ce mai complexă. Una dintre soluţiile iniţiale a fost depozitarea acestora în containere speciale, pe anumite terenuri special destinate unei astfel de utilizări; soluţia nu este însă fezabilă deoarece, astfel nu se pot respecta normele EPA privind protecţia mediului înconjurător pe o perioadă mai mare de ani, avînd în vedere faptul că este vorba de substanţe volatile care atacă căptuşelile sintetice ale containerelor şi că reglementările actuale se vor schimba ridicînd problema curăţirii acestor terenuri de depozitare.

O altă soluţie propusă a fost ca aceste reziduuri să se ardă pe loc, dar şi în acest caz dificultăţile sînt mari, mai ales dacă se ţine seama de faptul că durata obţinerii aprobărilor pentru o astfel de instalaţie, fiind inclus şi incineratorul, ar fi de 4—5 ani, iar aceste aprobări odată date sînt valabile numai 10 ani; în plus, există pericolul ca, pe parcurs, EPA să suspende aceste aprobări, în

funcţie de noile standarde tehnologice. Cea de a treia soluţie discutată ar fi rezolvarea problemei deşeurilor cu ajutorul unor incineratoare industriale, dar şi aceasta este dficil de realizat deoarece puţine firme au capacitate suficientă de ardere a acestor deşeuri, garantînd totodată securitatea procesului.

La începutul deceniului al 9-lea, firma Stauffer a făcut primele incinerări de probă în instalaţiile proprii de la Baytown şi Dominiquez, testări soldate cu o eficienţă de distrugere şi înlăturare (DRE) de 99,9999%, a produselor organice aromatice şi clorurate dificil de ars. Rezultatele acestor arderi au depăşit standardele EPA privind DRE de 100 ori, dar şi emisiile de acid clorhidric şi de macro-particule s-au situat sub nivelul impus de EPA. Astfel, Stauffer a depus. o cerere pentru aprobarea şi obţinerea unui permis B de exploatare industrială în instalaţiile sale din Texas, Louisiana, Indiana şi California. Intenţionează să obţină totodată, şi permise integrale pentru şase instalaţii de regenerare a acidului. Acestea vor trata acizii uzaţi din rafinării.

Astfel, în 1987, această firmă a primit primul permis B din S.U.A., devenind astfel prima firmă cu trei instalaţii de incinerare aprobate, amplasate în două localităţi diferite. Capacitatea de incinerare în aceste două amplasamente este de 300 000 t/an, cu o eventuală dezvoltare la 600 000 t/an la care se adaugă capacitatea de regenerare a acidului uzat de peste 1 500 000 t.

Incineratoarele pentru deşeuri tip lichid/şlam necesită prelucrare pe loc înainte de alimentare, astfel încît acestea să poată fi pompate (prin amestecare, dizolvare, producerea de suspensii sau prin încălzire). Pentru perfecţionarea sistemului, firma Stauffer s-a asociat cu firma Scalliet Technologies (Scaltech), singura din Statele Unite care deţine licenţa centrifugei Guinard (Franţa). Această centrifugă conţine utilaje de viteză mare (6 000 g) capabilă să separe deşeurile uleioase în trei faze (ulei, apă şi sedimente), într-o singură unitate. Aceste unităţi sînt montate pe o remorcă, deplasate la faţa locului (în rafinărie) pentru a trata în prealabil deşeurile prin optimizarea recuperării fracţiunilor uleioase şi reducerea la minimum a deşeurilor. Şlamurile brute trebuie tratate astfel, în prealabil, nu numai pentru o recuperare maximă a fracţiunilor uleioase, ci pentru asigurarea unui material omogen la alimentarea în incinerator, factor deosebit de important pentru realizarea unor performanţe DRE superioare. În acelaşi timp, conţinutul de apă trebuie redus la nivelul minim care să permită pomparea deşeurilor.

De asemenea, avînd în vedere faptul că o parte din conţinutul de solide provine din soluţia din sistemul de canalizare al instalaţiei, trebuie asigurată o anumită dimensiune a acestor particule, pentru ca acestea să poată fi pulverizat corespunzător în cuptor. Sistemul Scaltech condiţionează aceste deşeuri în rafinărie, înainte de transportul lor la una dintre instalaţiile de incinerare. Echipamentul Scaltech, care funcţionează în trei faze, poate prelucra compoziţii comparabile cu cele prelucrate de filtru-presă sau presa cu bandă, realizînd randamente superioare de recuperare a fracţiunilor uleioase, fără adăugarea straturilor de material filtrant care măresc cu mult cantitatea de cenuşă generată, în faza finală, de incinerare. Conform regulamentelor EPA, cenuşa trebuie considerată ca deşeu periculos.

Trebuie menţionat că deşeurile de la rafinării pot conţine corpuri străine (ex.: bucăţi de lemn, sîrme, bucăţi de materiale plastice etc.), iar atunci cînd pomparea se face din iazuri, pot fi antrenate buruieni şi alte resturi; acestea, sînt înlăturate cu ajutorul unei site vibratoare. Uneori se produce o acumulare de particule de praf de catalizator, care pot fi eliminate cu ajutorul forţei centrifuge de nivel redus, datorită diferenţelor mari de greutate specifică între alumină şi alte solide. În acest caz şlamul este încălzit pentru a-i reduce viscozitatea şi este extrudat printr-o placă metalică perforată. Această operaţie înlătură aglomerările şi generează un şlam omogen cu particule mai mici de 0,5 mm, datorită diametrului găurilor din placă. Se adaugă apoi agenţii de dezemulsifiere sau floculare, pe bază de apă sau ulei, care se dispersează bine înainte de introducerea şlamului în centrifugă. Centrifuga, care separă simultan fracţiunile petroliere, apa şi sedimentele, permite prelucrarea unor şlamuri cu un conţinut de solide umede, de peste 25% din volum. Particulele solide de 0,5 mm au un timp de şedere de aproximativ 3 min în cilindrul centrifugei, unde agenţii tensioactivi contribuie la spălarea acestor solide de orice substanţă organică mobilă mai uşoară decît apa. Produsele aromatice, grele, cu o greutate specifică mai mare decît a apei sînt antrenate cu apa şi sînt trimise la incinerare, deoarece cîteva dintre acestea, exemplu fluorenul, crisenele etc. fac parte din lista produselor care trebuie să respecte standardele BDAT stabilite de EPA.

În urma centrifugării, apa este practic liberă de hidrocarburi uşoare, o parte din ea putînd fi extrasă prin duze pentru a forma un şlam lichid de particule solide în apă curată. Celelalte două evacuări de la centrifugă sînt de fracţiuni uleioase şi apă conţinînd cîteva mii p.p.m. solide şi ulei în suspensie. Experienţa a arătat că montarea unor separatoare şi filtre după centrifugă poate reduce această cifră de la cîteva mii la mai puţin de 20 p.p.m., dacă este necesar. Fiecare centrifugă poate prelucra 500—1500 barile/h de şlam precondiţionat, în funcţie de procentul de solide pe care acesta îl conţine. Pentru realizarea economiilor la scara dorită, se instalează două centrifuge în paralel.

Şlamul (cu conţinut de solide uscate de 25% este stabil şi poate fi pompat în autocisterne sau vagoane cisternă pentru a fi transportat la cel mai apropiat incinerator Stauffer eliminîndu-se astfel problemele scăpărilor din recipientele uzuale, deschise, utilizate în prezent pentru solidele din turta de filtrare. Descărcarea la incinerator se face numai după ce se controlează strict corespondenţa dintre conţinutul cisternei cu lista transportului cu specificaţia deşeurilor. Şlamul este injectat în camera de combustie a cuptorului (incineratorului), împreună cu acid sulfuric sau/şi combustibil. Particulele mici de solide sînt supuse la temperaturi de peste 1 800°F ceea ce are ca rezultat o oxidare extrem de rapidă a componenţilor organici. Gazele de combustie, bioxidul de sulf şi solidele anorganice, după îndepărtarea căldurii într-un cazan recuperator, intră într-un scruber care funcţionează pe bază de răcire bruscă în lichid, unde se înlătură particulele mici şi gazele acide, într-un flux care este tratat înainte de evacuare. Şlamurile generate la tratarea apei sînt evacuate odată cu cenuşa şi descărcate de la camere de combustie în gropi pentru reziduuri industriale periculoase. Înainte de descărcarea în gropi, deşeurile sînt testate, pentru a se stabili conformitatea lor cu standardele BDAT.

S-a stabilit că aceste cuptoare cu regenerarea acidului, au performanţe cu mult mai bune decît normele impuse de EPA privind performanţele unui incinerator normal (particule sub 0,002 granule/dscf şi îndepărtarea HCl în proporţie de peste 99,8%.

Sursa: Hydrocarbon Processing, 68, nr. 12, dec. 1989, p. 57.

L.P.

## Perfecţionări ale tehnologiei în industria îngrăşămintelor cu azot în vederea reducerii consumului de energie

Industria îngrăşămintelor din Marea Britanie, fiind o mare consumatoare de energie, se află în centrul atenţiei organizaţiei ETSU (Energy Technology Support Unit"), care sprijină Departamentul Energiei în formularea şi conducerea programelor de cercetare, dezvoltare şi punere în practică a tehnologiilor perfecţionate din punct de vedere al eficienţei energetice.

În ceea ce priveşte industria *amoniacului* s-a prezentat o expunere cu privire la experienţa acumulată în domeniul reducerii consumului energetic şi creşterii capacităţii de producţie în instalaţia de 350 t/zi, construită de compania engleză H & G în China, la Luzhou, în 1965. În 1986, Banca Mondială a înlesnit companiei realizarea unui studiu de revizuire şi de analiză a fezabilităţii, pentru modernizarea acesteia. Din 1989, aceasta produce 450 t/zi amoniac, în timp ce necesarul de energie s-a redus cu 15%.

Procesul tehnologic din uzina originară a fost ales în conformitate cu tehnologia existentă la momentul respectiv. Presiunea de evacuare din instalaţia de reformare catalitică era de 18 bari, la fel ca în alte instalaţii construite în perioada respectivă. Pe parcurs s-a recurs la spălarea cu soluţie de cupru la presiune

înaltă pentru eliminarea gazelor reziduale de CO şi $CO_2$. Sinteza amoniacului se realiza la 550 bari, presiune care se practica la timpul respectiv. Au fost introduse apoi cîteva modificări importante cu scopul îmbunătăţirii performanţelor. S-a adăugat un strat de ZnO pentru a absorbi sulful care scăpa prin stratul de cărbune activ din instalaţia MEA. Pentru a mări eficienţa prelucrării gazelor naturale, a fost introdus un reactor de conversie LTCO. Principala schimbare a constituit-o adăugarea unităţii de îndepărtare a $CO_2$ care utiliza sistemul Giammarco Betrocoke cu soluţie de carbonat de potasiu activată cu oxizi arsenici, pentru procesul DEA de producere a carbonatului activat. A fost instalat un regenerator cu umplutură, care a înlocuit coloana existentă. A fost adăugat un absorber suplimentar, în paralel cu coloana existentă, ale cărei talere au fost înlocuite cu umplutură. În proiectul companiei H & G de extindere şi modernizare, sinteza originară în buclă a amoniacului nu putea fi modernizată şi de aceea a fost înlocuită cu o nouă sinteză în buclă care funcţionează la 125 bari. Deoarece existau trei compresoare de gaz de sinteză, acestea au fost modificate prin transformarea treptelor III şi IV în circulatoare pentru noua buclă. Două dintre alte compresoare cu piston au fost înlocuite cu compresoare centrifuge noi şi s-a adăugat o altă instalaţie de aer tehnologic. Aceste măsuri au rezolvat unele dintre problemele de siguranţă în funcţionare existente şi au făcut posibilă o mai bună utilizare în turbine a aburului provenit din pierderile de căldură. Întrucît în instalaţia de reformare originară s-ar fi înregistrat un salt de presiune mult prea mare dacă tot gazul adiţional ar fi trecut prin aceasta, s-a îmbunătăţit preîncălzirea şi s-a îndreptat o mare parte din gazele naturale adiţionale direct în cea de-a doua instalaţie de reformare, împreună cu o mică cantitate de abur, ceea ce a făcut posibilă reducerea fluxului total de abur din instalaţia de reformare. Adăugarea unui nou sistem de producere a aburului, care funcţionează la 45 bari, a determinat îmbunătăţirea recuperării căldurii după secţia de reformare a instalaţiei. Unitatea de îndepărtare a $CO_2$ a fost transformată într-o instalaţie Benfield „LO HEAT" cu compresie mecanică a aburului în ambele stadii. Vechiul regenerator Vetrocoke a fost repus în funcţiune pentru stadiul soluţiei epuizate, stadiul soluţiei semi-epuizate fiind reprezentat de noul regenerator. S-a adăugat şi un alt absorber de $CO_2$ în serie cu perechea existentă, pentru a se îmbunătăţi absorbţia de $CO_2$.

Tot o modificare importantă a constituit-o dublarea capacităţii sistemului de eliminare a $CO_2$ din gazele de ardere, prin adoptarea acestuia pentru tehnologia Dow Gas Spec. FT. Rezultatul a constat în înjumătăţirea procesului de refierbere specifică din instalaţii şi rezolvarea problemei coroziunii.

În ceea ce priveşte producerea *acidului azotic* a fost dezvoltat noul procedeu XSR. Noul concept se bazează pe un flux sporit de gaz la intrarea în proces, care evită stadiul de reacţie dar se combină cu fluxul de gaz rezidual înaintea intrării în turbina de evacuare permiţînd astfel o mai bună recuperare a energiei. Procedeul poate fi modificat pentru a se simplifica procesul general, astfel reducîndu-se costurile capitale. De asemenea, procesul poate fi orientat spre producerea suplimentară de energie, cu o eficienţă imposibil de realizat în schemele izolate. Dacă sînt aplicate principiile procedeului XSR, fluxul masei fluidizate spre expandor este suplimentat prin comprimarea unei cantităţi suplimentare de aer, în afara aerului necesar în reacţie şi injectarea acestuia în încălzitorul de gaze reziduale. Deoarece componenţa gazelor reziduale este identică cu cea a aerului, acestea pot fi evacuate în atmosferă. Dacă activitatea suplimentară generată de expandor depăşeşte activitatea suplimentară prevăzută pentru compresie, fluxul de aer poate fi mărit astfel încît să se elimine necesitatea acţionării suplimentare a turbinei cu abur. Cu o temperatură adecvată la intrarea în expandor (> 600°C) procesul va produce mai mult abur în acest punct.

Principiile procedeului XSR pot fi extinse dincolo de punctul în care nu mai este nevoie de un element suplimentar de acţionare a turbinei cu abur. Prin mărirea în continuare a debitului de aer, în expandorul de recuperare se generează mai multă energie, în dauna însă a generării de abur, care concură la producerea excesului de căldură de reacţie. De aceea, utilizînd noul procedeu, proiectul poate fi adaptat pentru a se produce în exces energie şi/sau abur, în funcţie de preferinţe, fără vechile limite ale proceselor de producere a acidului azotic. Tot în domeniul recuperării căldurii într-o instalaţie de acid azotic, a fost prezentată o expunere privind un proiect care implică modificarea unei instalaţii de acid azotic cu presiune mică şi cu capacitatea de 400 t/zi, cu scopul îmbunătăţirii eficienţei energetice prin creşterea gradului de recuperare a căldurii. Aceasta s-a realizat prin instalarea unui schimbător de căldură adecvat funcţionării la temperatură mică, cu scopul recuperării economice a căldurii care se elimină în apa de răcire sau în atmosferă. Beneficiile potenţiale constau în producerea a 5 t/zi abur suplimentar pentru alţi beneficiari şi în reducerea încărcăturii boilerului. Investiţia totală pentru acest proiect a fost de aproximativ 550 000 £. Pentru a se realiza o utilizare optimă, aburul este generat la presiune înaltă, după care este circulat prin turbine pentru a-şi recăpăta energia înainte de a fi utilizat ca abur tehnologic. Pentru a utiliza în mod corespunzător cele 5 t/h de abur la 3,5 bari, una dintre turbinele cu abur care funcţionau la nivele de presiune între 35 şi 3,5 bari, a fost înlocuită cu o turbină nouă care utilizează ~10 t/h abur şi funcţionează la nivele de presiune între 35 şi 13 bari. Astfel, cantitatea de abur care trece prin valvă de la nivelul de 35 bari la cel de 13 bari, a fost redusă de la 14 la 4 t/h.

La Supra, Landskrona, producţia de acid azotic, utilizat ca materie primă intermediară pentru producerea îngrăşămintelor, a fost modernizată pentru a se optimiza utilizarea energiei. Cele două instalaţii de acid azotic cu presiune medie de la Landskrona au fost construite în 1965 şi respectiv 1968 şi au o capacitate totală de 140 000 t/an. Energia necesară în instalaţii era de aproximativ 1,9 MWh/t $NO_3H$. După 1980, au început modernizările instalaţiei. Cea mai bună soluţie a fost aceea de a înlocui turbinele cu abur cu motoare electrice. Această modificare a îmbunătăţit balanţa energetică, asigurînd un surplus de energie de 0,79 MWh/t $NO_3H$. S-au evitat pierderile de energie în condensatoarele de abur, însă era nevoie de energie electrică pentru acţionarea motoarelor. Reţeaua internă de distribuţie a aburului a fost extinsă în 1986 pentru a se optimiza livrarea energiei.

O nouă modernizare constă în utilizarea avantajelor unui nou schimbător de căldură compact PCHE („Printed Circuit Heat Exchanger") produs de firma Heatric Pty Ltd. din Sidney, Australia. Noile schimbătoare de căldură au fost instalate în uzinele de acid azotic ale firmei ICI, cu două destinaţii — la încălzitorul pentru gazul rezidual şi la recuperatorul de căldură.

Singurele probleme întîlnite la schimbătorul de căldură PCHE au fost următoarele: înconvoierea miezurilor lungi din recuperatorul de căldură datorită gradientului de temperatură din acesta a dus la regîndirea etapei de proiectare a structurii suporţilor şi şicanelor; materialul 25/20 ELC din Germania s-a obţinut mai greu decît se prevăzuse, sub formă de talere, iar încălzitorul de gaz a funcţionat defectuos datorită unui filtru necorespunzător. În consecinţă, reziduurile de pe filtru, blocau parţial miezul. Odată depăşite problemele inerente legate de noutate şi de comercializare, schimbătorul de căldură PCHE va putea constitui schimbătorul compact de care are nevoie industria îngrăşămintelor Acest schimbător este ieftin, rezistent, compact şi uşor adaptabil; este rezistent la presiuni şi temperaturi mari. De asemenea, poate prelua sarcinile transferului de căldură, cu excepţia radiaţiei, deşi nu este prea potrivit pentru schimburile gaz/gaz cu volum mare.

Sursa: Nitrogen, nr. 184, mar./apr. 1990, p. 24,

L.P.

## Dezvoltarea acaricidelor în Japonia

În ultima decadă, acarienele au constituit o problemă serioasă în livezile de meri şi citrice precum şi în culturile de ceai din Japonia. Această situaţie se datoreşte parţial utilizării piretroizilor sintetici care au contribuit la distrugerea unor insecte dar nu a acarienelor.

Au fost dezvoltate şi utilizate multe insecticide împotriva acarienelor, urmărindu-se evitarea problemelor de rezistenţă, folosindu-se pehtru aceasta stropirea rotaţională sau alte metode.
În ciuda acestor eforturi, acestea şi-au dezvoltat o rezistenţă la cele mai multe din insecticidele destinate acestei categorii printre care se pot menţiona: oxidul de fenbutatin, hexitiazox şi benzoximat. De altfel, binapacrilul şi plictranul au fost deja retrase de pe piaţă.
Multe dintre aceste insecticide au dispărut de pe piaţă, la nu mai mult de cinci ani de la introducerea acestora, deoarece, acarienele au dezvoltat rezistenţă rapid faţă de acestea. Ca rezultat, este necesară crearea unor produse puternice şi deja cîţiva compuşi vor fi puşi pe piaţă în viitorul apropiat.
Pentru a evita problemele de rezistenţă sînt necesare diverse clase de astfel de insecticide. Nu vor fi utilizaţi continuu compuşi individuali.
De curînd a fost dezvoltată o nouă clasă de acaricide, derivaţi de piridazinonă, de către firma Nissan Chemical Industries Ldt., sub denumirea de Sunmite. Acest compus are o deosebită activitate asupra unei game largi de insecte fitofage în care se includ: păianjenii, insectele eriofide şi tarsonemide, fără nici un fel de fitotoxicitate faţă de cele mai multe culturi.
Caracteristicile produsului Sunmite mai importante sînt: activitate înaltă în timpul tuturor stadiilor de dezvoltarea acestor insecte, de la ou pînă la adult; activitate reziduală pe termen lung (~30 zile şi activitate stabilă în condiţii de diferite temperaturi). În plus, are efecte de distrugere asupra puricilor zburători de pe frunzele plantei, a păduchilor de plantă şi a fluturaşilor albi. Produsul Sunmite poate fi utilizat, cu bune rezultate, în culturile de citrice, fructe cu sîmburi, vegetale, tei, bumbac şi plante ornamentale.
Firma Nissan Chemical recomandă stropirea recoltelor cu concentratul emulsifiabil 15% (EC), care are efect rapid şi cu pudră umezită 20% (WP) cînd se cere o persistenţă pe termen mai lung.
Structura chimică a pesticidelor a devenit mai complicată şi dozele s-au micşorat pentru a se reduce impactul cu mediul înconjurător. Un exemplu este noul insecticid fenproximat care este în curs de dezvoltare de către firma Nihon Nohyaku Co. Ltd. O doză foarte mică are efecte înalte asupra păianjenilor şi erifidelor. Deoarece acest produs chimic este, de asemenea, eficient de-a lungul fiecărui stadiu a acarienelor — protonymphs, adulţi şi ouă — se prevede micşorarea densităţii populaţiei pentru o perioadă lungă. Fenproximate este în aceeaşi măsură activ asupra păianjenului susceptibil şi rezistent, cu activitate rapidă de distrugere a acestuia. Firma Nihon Nohyaku a experimentat formulări cu concentraţie 5% pentru protejarea livezilor de meri, piersici, peri, grapes-fruit, ceai, vegetale, recolte în cîmp şi plante ornamentale. Rezultatele sînt promiţătoare fără nici un efect advers asupra culturilor.
Firma Sankyo Co., Ltd., a dezvoltat produsul SI-8601 EC care conţine 1% milbestrep (se propune un nume comercial). Înregistrarea se prevede să se facă în curînd în Japonia pentru controlul acarienelor roşii şi a ruginii din culturile de citrice, a păianjenului Kanzawa din culturile de ceai şi a păianjenului din culturile de vinete. Acest produs are activitate acaricidă şi este capabil să micşoreze posibilitatea depunerii ouălelor de către femela adultă, precum şi inhibarea incubării ouălelor. Acţionează ca un produs de contact. Deocamdată, totuşi, firma Sankyo poate avea probleme în ceea ce priveşte economicitatea fabricării produsului.
După retragerea de pe piaţă a produsului Cyhexatin, fenbutiatin-oxidul a devenit singurul compus organotin utilizat ca acaricid. Firma Shionogi & Co. Ltd., a experimentat un nou compus organotin, SSI-121, care este mai eficient decît Cyhexatin-ul. De asemenea, noul produs nu are nici un fel de efect advers. SSI-121 are efect rapid asupra larvelor de păianjeni, ninfelor şi adulţilor. Cu toate că este mai puţin eficient pentru ouă, este eficient în controlul incubării larvelor datorită persistenţei pe termen lung (peste 30 zile). Este un acaricid de contact care este eficient pentru orice păianjen rezistent, incluzîndu-se păianjenul rezistent la cyhexatin şi fenbutatin oxid. Formularea cu 25% WP poate fi utilizată pentru controlul păianjenilor din livezile de citrice şi meri precum şi din culturile de ceai.
Pentru viitor, trei alţi compuşi sînt în curs de dezvoltare în Japonia. Firmele Ube Industries Ltd. şi Sankyo testează împreună produsul SU-8801, care este foarte eficient chiar cu o proporţie de ingredient activ mai mică de 25 părţi per milion. De asemenea are o acţiune de omorîre rapidă pentru orice fel de acaricid rezistent. Atacă larva, adultul şi ouăle în acelaşi dozaj.
O formulare de 5% WP va fi utilizată pentru distrugerea păianjenilor din livezile de meri, peri, culturile de ceai, vegetale şi împotriva păianjenului ruginiu care atacă citricele, vegetalele şi plantele ornamentale. Este suficient pentru toate stadiile de dezvoltare ale acaricidelor în proporţie între 50—100 p.p.m. Este deja disponibilă o formulare 10%EC

Sursa: Farm Chemicals International, mai 1990, p. 33.

L.P.

## Instalaţii de desulfurare a fumurilor

Firma Mitsubishi Kasei Corp. a testat în cîmp un nou compus, MTI-732, 10% EC, pentru distrugerea păianjenului din culturile de ceai, citrice, păianjenul ruginiu din culturile de citrice, acaricidu roşu european şi împotriva păianjenului cu două pete care atacă fructele.
Sînt în perspectivă şi alte produse care se aşteaptă să aibă acţiune ovicidală.
Pentru a se asigura condiţiile impuse de antipoluare, centralele electrice, de exemplu din R. F. Germania, cu o putere de peste 300 MW, au trebuit să fie echipate încă din 1988 cu instalaţii de desulfurare a fumurilor, astfel încît emisiile de anhidridă sulfuroasă să fie reduse cu peste -90%. Pentru aceasta, fumurile care conţin anhidridă sulfuroasă sînt heutralizate cu hidroxid de calciu, în general, printr-o metodă „umedă". Astfel, după această neutralizare, rezultă un gaz sărac în sulf răcit la aproximativ 50°C, care trebuie să fie reîncălzit la cel puţin 80°E spre a se evita temperaturi inferioare punctului de rouă, care provoacă o coroziune crescută. Această reîncălzire se face în schimbătoare de căldură cu regenerare, unde schimbul de căldură are loc între fumurile sulfuroase cu o temperatură de 130—260°C care ies din cazanele centralelor electrice şi gazul pur rece trimis în contracurent, plecînd de la instalaţiile de desulfurare a fumurilor. Datorită caracterului corosiv al fumurilor fierbinţi, precum şi al gazului rece şi umed care ies din instalaţia de desulfurare, piesele utilizate la construcţia schimbătoarelor de căldură trebuie să fie rezistente la coroziune. Societatea Bayer a pus la punct un sistem combinat oţel/e-mail care este indicat în acest scop, deoarece se distinge printr-o rezistenţă mare la coroziune şi o conductivitate termică relativ bună.

Informations Chimie, nr. 304, apr. 1989, p. 97.

L.B.

## Noi catalizatori Raney

La „Laboratorul de studii dinamice şi structurale ale selectivităţii" (LEDSS-din Grenoble, s-a observat că, introducînd într-un aliaj precursor de nichel-aluminiu cu compoziţie, structură şi arhi tectură definite, elemente metalice în proporţii mici (fier, cobalt, cupru, crom, platină, paladiu, molibden, titan, tantal, staniu), se obţin, după atac cu sodă, noi catalizatori Raney dopaţi, ale căror proprietăţi sînt îmbunătăţite (activitate, selectivitate, stabilitate).
Doparea nichelului cu un element metalic se poate obţine, de asemenea, printr-un nou procedeu, coreducînd un amestec de săruri de nichel şi de metalul ajutător. Cercetările actuale au ca obiectiv sinteza de de noi catalizatori bimetalici şi se poate prevedea că în viitor se vor realiza şi catalizatori trimetalici şi tetrametalici.

Informations Chimie, nr. 304, apr. 1989, p. 100.

L.B.

# • cooperare - dezvoltare

Societățile Ise Chemical Industries și Mitsubishi Corp. au semnat un acord cu societatea chiliană Sociedad Quimica pentru a studia fezabilitatea construirii unei instalații pentru producerea a 500 t/an iod. Va fi necesară o investiție de 7,5 mil. dolari. Principala producătoare mondială de iod esle societatea japoneză Ise Chemical.

Informations Chimie, nr. 304, apr. 1989, p. 94.

L.B.

Instalația de producere a etilenglicolului de la Prentiss, Canada, va fi extinsă de la capacitatea de 200 000 la 620 000 t/an. De aceea, societatea Union Carbide va mări producția sa de oxid de etilenă (materia primă pentru etilenglicol) punînd în funcțiune, în S.U.A., la Seadrift și Taft, instalații care reprezintă o creștere a producției de 75 000 t/an.

Informations Chimie, nr. 304, apr. 1989, p. 95.

L.B.

Societatea Norsolor a decis să mărească capacitatea instalației sale de producere a acidului acrilic de la ling-Saint-Avold. În anul 1988, instalația trecuse de la 100 000 la 160 000 t/an, iar acum, prin instalarea unui nou reactor, cu o capacitate de 60 000 t/an, capacitatea totală, în acest an, va ajunge la 220 000 t/an.

Informations Chimie, nr. 304, apr. 1989, p. 95.

L.B.

Pînă în anul 1991, societatea Toray Industries are intenția de a mări capacitatea sa mondială de producere a fibrelor carbon la 2 700 t/an. Pe de altă parte, Societatea Toray va mări capacitatea filialei sale franceze Soficar de 350 la 400 t/an fibre carbon.

Informations Chimie, nr. 304, apr. 1989, p. 96.

L.B.

O nouă instalație de producere a copolimerilor bloc-stirenice va fi construită la Plaquemine, S.U.A., de către societatea Dexco Polymers. Această instalație, care va avea o capacitate de 30 000 t/an, va intra în funcțiune în acest an, capacitatea sa putînd fi mărită ulterior pînă la 70 000 t/an.

Informations Chimie, nr. 304, apr. 1989, p. 96.

L.B.

În următorii 6 ani, societatea Bayer dorește să investească aproximativ 500 mrd. lire în Italia. Inițial vor fi investite 300 mrd. lire pentru a produce, în nordul Italiei, chimicale fine, materiale plastice și produse farmaceutice.

Europa Chemie, nr. 8, febr. 1990, p. 10.

L.B.

Societatea Uhde va construi în R. F. Germania, la Marl, o instalație pentru producerea hidrogenului, cu o capacitate de 45 000 m³/h. Investiția va fi de 40 mil. D.M., instalația va intra în funcțiune în anul 1991, iar puritatea hidrogenului va fi de 99,99%.

Informations Chimie, nr. 305, mai 1989, p. 91.

L.B.

A doua instalație pentru producerea melaminei va fi construită la Galeen, în Olanda, de către societatea DSM. Această instalație va costa 150 mil. florini, va avea o capacitate de 100 000 t/an și va intra în producție în anul 1991.

Informations Chimie, nr. 305, mai 1989, p. 91.

L.B.

Societatea suedeză Nobel Chemicals a mărit cu 40% capacitatea sa de fabricare a acidului paranitrobenzoic. Noua capacitate a intrat în funcțiune în anul 1989, produsul fiind destinat pentru producerea filtrelor solare și a coloranților.

Informations Chimie, nr. 305, mai 1989, p. 91.

L.B.

O nouă instalație pentru producerea acidului glioxilic a fost construită în Austria de către societatea Chemie Linz GmbH. Ea va avea o capacitate de 2 500 t/an și se bazează pe tehnologia societății — ozonoliza anhidridei maleice, un procedeu care poate fi utilizat pentru obținerea unei game mari de aldehide și cetone. Investiția necesară a fost de 18 mil. dolari.

Informations Chimie, nr. 305, mai 1989, p. 92.

L.B.

Societatea Uhde va încheia un contract cu societatea Asean Bintulu privind extinderea capacității sale de producție a amoniacului de la Bintulu, Malaezia. Capacitatea va trece de la 1 000 la 1 200 t/zi, noua instalație urmînd să intre în producție în acest an.

Informations Chimie, nr. 305, mai 1989, p. 92.

L.B.

În Oman s-a anunțat intenția de a se construi prima instalație flotantă, din lume, pentru producerea metanolului. Este vorba de o investiție de 250 mil. dolari. Instalația va intra în funcțiune în anul 1991, va avea o capacitatea de 2 200 t/zi și va putea fi deplasată pentru a asigura valorificarea zăcămintelor mici de gaze.

Informations Chimie, nr, 305, mai 1989, p. 91.

L.B.

Societatea Dow a investit 60 mil. F. în uzina sa din Drusenheim pentru construirea a două noi instalații: una pentru producerea poliuretanului și a doua, o extindere a capacității sale de fabricare a peliculelor pentru ambalaje.

Informations Chimie, nr. 305, mai 1989, p. 95.

L.B.

Societatea Teisan, filiala japoneză a societății L'Air Liquide, a încheiat șase contracte importante pentru a furniza azot ultrapur în Japonia. Pentru a onora aceste contracte, societatea Teisan a investit 2 mrd. yeni în construirea a cinci generatoare de azot, cu o capacitate de 1500 Nm³/h. Societatea crede că va construi, în acest an, alte două instalații pentru producerea azotului ultrapur, cu capacitatea de 1 000 și, respectiv, de 2 500 Nm³/h.

Informations Chimie, nr. 305, mai 1989, p. 96.

L.B.

Societatea Occidental Chemical va mări capacitatea sa de producere a potasei de la Musce Shoals; această extindere va intra în funcțiune în acest an, cu o capacitate de 325 000 t/an. Pentru a se realiza această mărire a capacității se vor transforma celulele de mercur destinate producerii sodei. Astfel, ele vor putea produce fie sodă, fie potasă, în funcție de cererile de pe piață.

Informations Chimie, nr. 305, mai 1989, p. 96.

L.B.

# recenzii

MAMLEEV, V. S., ZOLOTARIOV, P.P. şi GLADYŞEV, P. P.: Nieodnorodnost sorbentov (Fenomenologhiceskie modeli). **Neomogenitatea sorbenţilor (modele fenomenologice).** Editura „Nauka" a R. S. S. Kazahe, Alma-Ata, 1989, 288 pag.

Rolul important pe care îl joacă procesele de sorbţie practic în toate domeniile de tehnologie chimică conferă un interes şi actualitate deosebită problemelor ce constituie subiectul monografiei recenzate, şi anume metodelor de analiză a neomogenităţii sorbenţilor, modelelor fenomenologice şi rezolvării ecuaţiilor care descriu aceste modele. Neomogenitatea oricărui sorbent este determinată de o multitudine de factori legaţi de tehnologia de obţinere a acestuia, cum ar fi condiţiile de sinteză, de tratamente termice, vidare, purificare, etc. Fiecare sorbent se caracterizează astfel printr-un anume fel individual de neomogenitate. Se consideră puţin probabilă posibilitatea apariţiei unei teorii care să permită calculul neomogenităţii, de unde concluzia că modelele de neomogenitate a sorbenţilor vor avea şi în viitor un caracter fenomenologic.

În echilibrele de sorbţie neomogenitatea se exprimă ca diferenţe dintre diferitele porţiuni ale sorbentului în sensul energetic, ceea ce determină şi diferenţele ce se referă la capacitatea de sorbţie. Sorbţia locală poate fi legată de diferite fenomene, ca de exemplu sorbţie fizică sau chimică de suprafaţă, condensare capilară în pori, umplerea volumului de micropori, schimb ionic etc. Deşi în fiecare caz descrierea sorbţiei locale îşi are particularităţile ei, este posibilă găsirea unor căi comune de abordare a integrării capacităţilor de sorbţie locale cu obţinerea unor caracteristici valabile pentru descrierea sorbentului neomogen ca atare.

Lucrarea se compune din două părţi: prima parte, întitulată „Sorbţia de echilibru pe sorbenţi neomogeni" este împărţită în trei capitole. În capitolul 1 sînt prezentate expresiile termodinamice de bază folosite în analiza fenomenelor de sorbţie în stare de echilibru. Capitolul 2 este consacrat sorbţiei fizice. Aici se descriu principiile termodinamicii statistice şi se dau ecuaţiile care explică modul în care se deduc cele mai cunoscute izoterme ale sorbţiei fizice. Se discută factorii de neomogenitate a sorbenţilor, neomogenitatea sorbenţilor poroşi şi porometria. În continuare se discută calculul sorbţiei pe suprafeţe homotactice cu ajutorul metodei Monte-Carlo, deducerea statistică a izotermei de sorbţie pe o suprafaţă neomogenă în apropierea cîmpului molecular. Se expun metodele precise şi aproximative de rezolvare a ecuaţiilor integrale din cadrul teoriei suprafeţelor neomogene, analiza numerică a acestora. Capitolul se încheie cu aspectele generale ale teoriei sorbţiei pe suprafeţe neomogene în cazul sorbţiei polimoleculare şi cu un paragraf referitor la neomogenitatea în cazul sorbţiei din soluţii binare.

În capitolul 3 „Sorbţia pe schimbători de ioni" autorii au încercat să formuleze o orientare generală în rezolvarea problemelor legate de neomogenitatea sorbenţilor de tipul menţionat. Partea a doua a monografiei consacrată cineticii sorbţiei pe sorbenţi neomogeni, cuprinde două capitole: „Modelul cinetic al unui sorbent bidispers cu zone microporoase omogene" şi „Modelul sorbentului bidispers cu zone microporoase eterogene".

Materialul expus este ilustrat cu 41 figuri şi 2 tabele. Bibliografia cuprinde 373 trimiteri.

Monografia se adresează specialiştilor şi personalului de cercetare interesat în procesele fizico-chimice din domeniul schimbului ionic, al sorbţiei fizice şi al imobilizării.

TAMARA AMBRUŞ

BEKTUROV, E. A., MEAGCENKOV, V. A. şi KURENKOV, V. F.: Polimerî i sopolimerî stirolsulfokislotî. **Polimerii şi copolimerii acidului stirensulfonic.** Editura „Nauka" a R. S. S. Kazahe, Alma-Ata, 1989.

Lucrarea cuprinde analiza particularităţilor (co)polimerizării radicalice legate de prezenţa unor grupări ionogene în monomer şi în macromolecule. Folosind ca exemplu (co)polimerizarea electroliţilor nesaturaţi cu un caracter puternic acid, şi anume a acidului stirensulfonic (ASS) şi a sărurilor sale în diferite medii, se discută cele mai eficiente căi de conducere a proceselor de obţinere a polielectroliţilor tari. La interpretarea particularităţilor (co)polimerizării monomerilor ionogeni în diferite medii, a descompunerii polielectroliţilor ca şi a reacţiilor de transformări analoage cu cele ale polimerilor se subliniază rolul important al interacţiunilor în sistemele poliion-contraioni şi poliion-poliion-contraioni. Caracterul specific al acestor interacţiuni, determinat de natura şi starea grupărilor inoogene în medii diferite, influenţează conformaţia macromoleculelor şi proprietăţilor hidrodinamice şi termodinamice ale soluţiilor de polielectroliţi. În legătură cu aceasta autorii discută proprietăţile specifice hidro- şi termodinamice ale soluţiilor de polielectroliţi şi interdependenţa dintre aceste proprietăţi şi natura, respectiv starea grupărilor ionogene, în primul rînd dependenţa proprietăţilor de caracterul interacţiunilor electrostatice. Sînt indicate domeniile cele mai importante ale utilizării (co)polimerilor pe bază de ASS şi sărurile acestuia.

Monografia cuprinde o sistematizare a datelor experimentale în domeniul (co)polimerizării radicalice a ASS şi sărurilor sale în diferite medii, stabileşte interdependenţa dintre parametrii cinetici şi statistici ai procesului şi caracteristicile mediului de reacţie; se discută proprietăţile fizico-chimice ale soluţiilor de polielectroliţi respectivi. Lucrarea este împărţită în trei capitole. În primul capitol se dă o analiză a nivelului actual al cunoştinţelor privind (co)polimerizarea radicalică a acizilor puternici nesaturaţi, printre care ASS şi a sărurilor lor. Se discută publicaţiile cele mai importante consacrate studiului cineticii şi mecanismului (co)polimerizării. Se acordă o atenţie deosebită rezultatelor obţinute în cercetarea proceselor deosebit de complicate de homo- şi copolimerizare în medii apoase saline, organice-apoase şi organice mixte.

În capitolul 2 se discută principalele proprietăţi fizico-chimice ale soluţiilor de (co)polimeri ai ASS şi sărurilor lui, se analizează aspectele specifice ale proprietăţilor hidro- şi termodinamice ale soluţiilor de polielectroliţi puternici şi legătura dintre acestea şi caracterul interacţiunilor electrostatice; sînt elucidate principalele legităţi ale legăturii ionilor metalici de către poliioni ca şi posibilităţile folosirii analizei polarografice a metalelor în prezenţa polielectroliţilor pentru determinarea caracteristicilor acestora şi studiul cineticii de homo- şi copolimerizare a monomerilor ionogeni.

În ultimul capitol se descriu unele proprietăţi de aplicare a polielectroliţilor discutaţi ca şi domeniile principale de utilizare a acestora.

Monografia include o bibliografie de 568 titluri şi este ilustrată cu 66 figuri şi 18 tabele. Lucrarea poate fi utilă unui cerc larg de cadre didactice şi de cercetare ştiinţifică ce lucrează în domeniul chimiei macromoleculare.

TAMARA AMBRUŞ

# documentare

## CHIMIE FIZICĂ

**Studiul solubilității acidului clorhidric gazos în hidrocarburi aromatice.** S-a cercetat solubilitatea HCl în benzen, etilbenzen, alchilbenzen II – un amestec de aproximativ 56% difenilalcani, 9% dialchilbenzeni, 2% alchilbenzeni și 33% derivați ai tetralinei (grupările alchil au catene $C_9-C_{14}$), precum și în amestecuri de benzen și alchilbenzen II. S-a urmărit găsirea dependenței concentrației de HCl de temperatură, în soluții saturate, în intervalul 303–343 K, cunoștințe utile pentru stabilirea condițiilor de alchilare a benzenului în prezență de $AlCl_3$. Rezultatele obținute au permis exprimarea dependențelor căutate prin ecuații empirice. S-a determinat și dependența constantei lui Henry de temperatură pentru soluții de HCl în benzen și etilbenzen. Valorile solubilităților și ale constantelor Henry sînt tabelate.

ZOLNA, H. W., ATAMANCZUK, B. și RUTKOWSKA, R., Przem. Chem., **69**, nr. 2, febr. 1990, p. 76.

T.A.

**Dispozitiv pentru studiul cineticii proceselor cu absorbție sau degajare de gaze.** Se prezintă construcția, principiul de funcționare și se redă schema unui dispozitiv automat, nou, destinat studiului cineticii proceselor care decurg cu absorbție sau degajare de gaze. Dispozitivul este util îndeosebi pentru evaluarea catalizatorilor folosiți în tehnologiile de hidrogenare a grăsimilor. Se descrie un exemplu de funcționare a dispozitivului. Aparatul menționat este protejat prin brevetul polonez nr. 144756 din 1989.

POLANSKI, A. și GOLEBIOWSKI, A., Przem. Chem., **69**, nr. 2, febr. 1990, p. 88.

T.A.

**Descompunerea termică a 2,2-bis(t/butildioxi)alcanilor.** Deși comportarea la descompunere a peroxiacetalilor prezintă interes datorită existenței a două legături dioxi la un atom de carbon și este importantă în polimerizări efectuate în practică, numai puține studii au fost dedicate acestui subiect. În lucrări anterioare, autorii au stabilit că la descompunerea termică a 2,2-bis(*t*-butildioxi)-3-metilbutanului în difenilamină, homoliza O–O a acestui acetal conduce la radicalul 1-(*t*-butildioxi)-1,2-dimetilpropoxil care se scindează competitiv în radical *t*-butildioxil sau radical izopropil. Procesul de eliminare β a fost demonstrat prin identificarea izopropilmetilcetonei și peracetatului de *t*-butil. În prezentul studiu, s-a urmărit descompunerea termică a 2,2-bis(*t*-butildioxi) alcanilor (1) pentru elucidarea mecanismului de descompunere, cu atenția concentrată asupra eliminării β a radicalului *t*-butildioxil. Descompunerea termică a 2,2-bis(*t*-butildioxi) propanului a fost efectuată în cumen, sub azot. Produsele de descompunere, identificate prin analize GLC și/sau GC–MS, au fost: acetonă, alcool *t*-butilic, hidroperoxid de *t*-butil, peracetat de *t*-butil, peroxid de *t*-butil-1-metil-1-feniletil și bis(1-metil-1-feniletil). Peroxiacetalul se scindează homolitic la una din cele două legături dioxi trecînd în radicalul alcoxil care conține o grupă α-*t*-butildioxi; acesta, printr-o eliminare β, trece în radicalii *t*-butildioxil și metil. Parametrii de activare pentru descompunerea termică a lui *1a* au fost: $\Delta H^{\neq} = 145{,}6$kJ mol$^{-1}$ și $\Delta S^{\neq} = 47{,}3$ JK$^{-1}$. În continuare a fost studiată descompunerea termică a 2,2-bis(*t*-butildioxi)butanului (1b) și 2,2-bis(*t*-butildioxi)-3-metilbutanului (*1c*). Vitezele de descompunere a celor trei 2,2-bis(*t*-butildioxi)alcani descresc în ordinea 1c > 1b > 1a, raporturile dintre ele fiind 3,5:2,0:1,0. Vitezele relative ale eliminării β de radicali din radicalii alcoxil sînt: izopropil:etil:t-butildioxil:metil = = 133:33:7:1, ceea ce reliefează ușurința cu care are loc scindarea radicalului dioxil. Valorile pentru vitezele relative de eliminare au fost verificate și prin calcul, constatîndu-se concordanță.

SUYAMA, S., WATANABE, Y. și SAWAKI, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., **63**, nr. 3, mar. 1990, p. 716.

E.B.

**Aromatizarea hidrocatalitică a fracțiunilor de benzine. I. Dezvoltarea unor noi catalizatori pentru aromatizare.** Procesele fundamentale pentru obținerea de aromatice sînt reformarea catalitică a fracțiunilor de benzine cît și piroliza benzinelor de distilare primară („straigth-run") și a fracțiunilor de hidrocarburi cu puncte de fierbere ridicate, în prealabil tratate, primul proces ocupînd încă o poziție predominantă. În comparație cu procesul de reformare catalitică cu pat fix, la procesul de reformare catalitică cu pat mobil se realizează o reformare mai avansată, care conduce la însemnate avantaje în ceea ce privește randamentele în $C_5^+$, cifra octanică formarea de aromatice și durata de funcționare a instalației. Un component esențial al complexului de instalații de la VEB Petrolchemisches Kombinat Schwedt (R.D.G.) pentru obținerea de aromatice BTX este aromizorul, datorită căruia, din 1982, producția de aromatice a putut fi mărită cu circa 60%. Au fost efectuate diferite lucrări în vederea modificării sistemului de bază $Pt-Re/Al_2O_3$. Astfel, paralel cu studii efectuate asupra materialului-suport $Al_2O_3$ s-a căutat să se modifice sistemul fundamental catalitic prin adaosuri de Cu, Sn și Cr, în vederea optimizării lui în ceea ce privește activitatea, selectivitatea, comportarea activitate/selectivitate și stabilitatea la regenerare. Prin modificarea sistemului de picurare, respectiv prin folosirea unui cap rotativ de picurare, s-au obținut bile de $Al_2O_3$ sferice, cu mărimea de cca 1,5–3 mm, poroase, cu o densitate în vrac relativ mică și o bună stabilitate mecanică. Testarea și evaluarea sistemelor catalitice $Pt-Re-Cr_2O_3/Al_2O_3$, $Pt-Re-Cu/Al_2O_3$ și $Pt-Re-Sn/Al_2O_3$, efectuate pe scară de laborator și pe scară tehnică, au reliefat avantajele, în ceea ce privește selectivitatea și stabilitatea, a sistemului $Pt-Re-Cr_2O_3/Al_2O_3$. Asupra acestui sistem catalitic au fost efectuate teste pentru constatarea influenței produse de apă, compuși organici cu sulf și fier. Se conclude că sistemul catalitic reprezintă un catalizator eficient pentru o instalație de reformare la presiune mică, cu regenerare continuă a catalizatorului. Obținerea catalizatorului a fost realizată prin raționalizarea unor echipamente tehnice existente în fabrica de catalizatori din cadrul combinatului VEB Leuna-Werke (R.D.G.): el este desemnat Kontakt 8840.

BECKER, K., NEUBAUER, H.-D., FRANKE, H., KLEMPIN, J., THOMAS, W., ANDERS, K. și VIEWEG, H.-G., Chem. Tech. (Leipzig) **42**, nr. 4, apr. 1990, p. 140.

E.B.

**O metodă fotoacustică de rezolvare în timp cu excitare laser pulsatorie în fază condensată: relația dintre intensitatea semnalului și constanta vitezei de amortizare.** Metodele fototermice, cum sînt metoda fotoacustică (FA) și metoda obiectivului termic (OT), sînt adecvate pentru detectarea sensibilă a trnaziților neradiative. La OT, rezoluția în timp este de obicei scurtă, de ordinul submicrosecundelor. Contrar metodei OT, răspunsul în timp a semnalului FA cu un microfon și lumină excitată prin modulații mecanice, este mai mult slab, din care cauză un stadiu privitor la rezolvare în timp cu metoda FA se face prin măsurarea dependenței amplitudinei, sau a deplasării de fază a semnalului FA, de frecvența modulației. Dar, pentru metoda FA cu un traducător piezzoelectric (TPZ) și lumină laser pulsatorie, chiar asemenea metode indirecte de rezolvoare în timp nu au fost aplicate. În studiul lor, autorii urmărind găsirea unei legături între intensitatea semnalului FA, obținut prin folosirea unui TPZ după o excutare laser pulsatorie, și viteza constantei de amortizare, au putut stabili o asemenea corelație în cazul unui proces de amortizare slab. Folosind această corelație, ei au arătat că randamentul cuantic de formare a unui triplet și durata de viață a tripletului pot fi determinate din intensitatea semnalului FA. În condițiile experimentale aplicate, limita superioară a rezoluției în timp este de cca $2 \cdot 10^6$ s$^{-1}$, care a fost determinată prin timpul de tranziție și răspunsul TPZ folosit.

TERAZIMA, M. și AZUMI, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **63**, nr. 3, mart. 1990, p. 741.

E.B.

**Studii cu privire la formarea unor dispersii coloidale de magnetită în prezență de alcool polivinilic.** Recent s-a atribuit mare atenție biomagnetismului, obiectul preponderent al studiului fiind îndreptat asupra formării unor particule fine de magnetită în diverse sisteme biologice cum sînt bacteriile magnetotactice sau alte organisme. Particulele fine de magnetită în bacteriile magnetotactice au găsit diverse aplicații biochimice și medicale. Ținînd seamă că magnetita poate fi sintetizată cu ușurință și avînd în vedere că alcoolul polivinilic (PVA) este un agent protector care poate stabiliza unii coloizi anorganici, autorii au studiat formarea magnetitei în soluții apoase conținînd ionii $Fe^{2+}$ și $Fe^{3+}$ în raport 2:1—1:2 și PVA, la temperatura camerei, folosind pentru acest scop măsurători de susceptibilitate magnetică și de absorbție optică. S-a constatat că randamentele variază în funcție de *p*H și de durată, atingînd în maxim la *p*H 10,5, după 24 ore, în condiții anaerobe. Micrografele electronice de transmisie au evidențiat existența unor particule cu diametre de 40—100 Å, formate din agregate de tip catenă sau de tip cluster. Ele sînt formate din cristale de magnetită ultrafine. În comparație cu coloizii obținuți prin metoda indicată, orice coloizi de magnetită prin metodele convenționale sînt instabile.

YOKOI, H., YAGISHITA, K. și NAKANISHI, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn. **63**, nr. 3, mar. 1990, p. 746.

E.B.

**Proprietățile magnetice ale compușilor de coordinație trinucleari ai molibdenului (IV) $Ba[Mo_3O_3S(Hnta)_3]\cdot 10\,H_2O$ și $Ca_{1.5}[Mo_3S_4(Hnta)_2(nta)]\cdot 12\,H_2O$.** Se discută diamagnetismul clusterelor trinucleare triunghiulare ale molibdenului(IV) în legătură cu $Ba[Mo_3O_3S(Hnta)_3]\cdot 10\,H_2O$ (*1*) și $Ca_{1.5}[Mo_3S_4(Hnta)_2(nta)]\cdot 12\,H_2O$ (*2*) (unde $H_3$nta reprezintă acidul nitrilotriacetic), care sînt clustere de tip cuban incomplet. Compusul *1* are un miez de $[Mo_3(\mu_3-S)(u-O)_3]^{4+}$, iar 2 are un miez de $[Mo_3(\mu_3-S)(u-S)_3]^{+4}$. Acești compuși de coordinație, care nu au ioni magnetici, manifestă anumite caracteristici comune cu superatomul, care este unul din sistemele mezoscopice. Susceptibilitățile magnetice ale celor doi compuși de coordinație au fost măsurate în domeniul de temperaturi de la heliu lichid la temperatura camerei. S-au găsit valori pentru susceptibilitățile diamagnetice mai mari decît cele stabilite prin calcul; diferența pare să fie legată de existența sistemului mezoscopic.

KOBAYASHI, H., SHIBAHARA, T. și URYU, N., Bull. Chem. Soc. Jpn., **63**, nr. 3, mar. 1990, p. 799.

E.B.

## CHIMIE ANALITICĂ

**Utilizarea enzimelor din grupa hidrolazelor în analiza cromatografică a pesticidelor.** S-a elaborat o metodă de detectare și determinare cantitativă, la nivel de micrograme, a pesticidelor. Metoda aplică cromatografia pe hîrtie și se bazează pe fenomenul de activare și inhibare a reacțiilor enzimatice cu participarea esterazelor provenite din ficat de vită și de porc. Metoda este rapidă și simplă și permite identificarea unei serii de pesticide și a metaboliților lor toxici, ca de ex. DDD, DDE, sau DDA. Limita de detecție depinde de natura acestor substanțe și de unele operații suplimentare, ca expunerea la lumină sau bromurarea. Esterazele din ficat de vită sînt mai potrivite în cazul detectării de tiram, metoxiclor, triclorfon, iar esterazele din ficatul de porc — în cazul profamului, propoxurului sau fenitrotionului. Dintre 23 pesticide testate reprezentînd 5 grupe de structuri chimice, metoda s-a dovedit ineficientă numai în cazul hexaclorbenzenului. Folosirea ca substrat a acetatului de indoxil permite să se observe direct produsele colorate ale hidrolizei enzimatice eliminîndu-se necesitatea efectuării suplimentare a altor reacții de culoare.

MASLOWSKA, J. și OWCZAREK, A., Przem. Chem., **69**, nr. 2, febr. 1990, p. 74.

T.A.

**Evaluarea de enzime proteolitice în comprimatele efervescente.** Se prezintă un procedeu pentru evaluarea enzimelor proteolitice în comprimatele efervescente. Astfel formulările sînt mai nou utilizate pentru o prezentare clară, eliminînd proteinele absorbite sau precipitatele ca agregate denaturate de la suprafață, fără a afecta structura polimerică a lentilelor de contact. În astfel de preparate, prezența unui conținut ridicat în săruri tampon, necesare pentru a conferi un *p*H optim activității enzimatice a soluției rezultate și evoluției de $CO_2$, împiedică evaluarea directă a activității enzimatice prin metode potențiometrice. În plus, prezența stabilizatorilor cu structură aromatică, a coloranților sau a lubrifianților protejează evaluarea activității enzimatice prin metode spectroscopice bazate pe clivarea de polipeptide sau de substraturi sintetice. În reprezentarea grafică a activității enzimatice, în cazul ambelor enzime testate, s-a obținut un coeficient de corelație de 0,96 pentru metoda spectrofotometrică și de 0,93 pentru cea potențiometrică. S-a constatat că determinarea spectrofotometrică este de o mai mare precizie în cazul concentrațiilor enzimatice reduse, în timp ce determinarea potențiometrică a concentrațiilor enzimatice foarte reduse — care necesită soluții de titrare diluate — poate da rezultate incorecte, probabil pentru urme de anioni, ca bicarbonatul, care poate fi prezent în soluția de testat ca și în soluția de titrare.

CALICATI, P. și colab.; Boll. Chim. Farm., **128**, nr. 9, sep. 1989, p. 267.

M.M.

**Pinazepam: studiu analitic al sintezei, degradării, impurități potențiale.** Se prezintă specificațiile benzodiazepinei pinazepam (7-clor-1,2-dihidro-1-propargil-5-fenil-3H-1,4 benzodiazepin-2-onă), obținerea sa prin reacția 7-clor-5-fenil-1,2-dihidro-3H-1,4-benzodiazepin-2-onei (desmetildiazepam), în soluție de alcool etilic și în prezență de hidroxid de sodiu, cu clorură de propargil, metodele analitice utilizate pentru studierea impurităților potențiale rezultate atît pe parcursul sintezei cît și prin degradare în condiții excepționale (cromatografie în strat subțire a desmetildiazepamului; cromatografia de înaltă performanță pentru determinarea impurității desmetildiazepam IV și impurității V; determinarea clorurii de propargil prin cromatografie în fază gazoasă, determinarea etanolului prin cromatografie în fază gazoasă. De asemenea, se descrie validarea metodei de cromatografie în fază lichidă de înaltă performanță pentru determinarea pinazepamului. Pe baza rezultatelor obținute s-a constatat că pinazepam are o stabilitate mare și o degradare improbabilă numai în condiții excepționale (temperatură ridicată, iradiere, tratament bazic sau acid).

ORADI, E., Boll. Chim. Farm., **128**, nr. 9, sep. 1989, p. 271.

M.M.

## CHIMIE ANORGANICĂ

**Transportul activ și selectiv al $In^{3+}$ printr-o membrană impregnată cu sarea de amoniu a N-nitrozo-N-*p*-octadecilfenilhidroxilaminei.** Este descris transportul activ și selectiv al $In^{3+}$ din amestecuri de $In^{3+}-Zn^{2+}$, $In^{3+}-Al^{3+}$ și $In^{3+}-Al^{3+}$ printr-o membrană de polipropilenă impregnată cu sarea de amoniu a N-nitrozo-N-*p*-octadecilfenilhidroxilaminei (*3*). Se consideră că $In^{3+}$ este concentrat selectiv din amestecurile menționate printr-un mecanism de antiport, respectiv ca un contraflux al $H^+$. Cum interacțiunea dintre un purtător și un substrat este unul din factorii esențiali care guvernează selectivitatea transportului prin membrană, în studiul efectuat a fost urmărită interacțiunea lui *3* și $In^{3+}$ prin adsorbția metalului de către *3*. Au fost urmărite de asemenea, influența *p*H-ului și a concentrației de purtător asupra transportului ionilor $In^{3+}$. Cum indiul se găsește mai ales în zincblende, s-a studiat în mod special separarea selectivă a $In^{3+}$ în prezența unei cantități mari de $Zn^{2+}$ (10—100 ori $Zn^{2+}$ față de $In^{3+}$). Se conclude că membrana impregnată cu 3 poate realiza un transport activ și selectiv a $In^{3+}$ din amestecurile indicate. Transportul ionilor de metal prin membrană urmează un profil de tip Michaelies—Menten. Interacțiunea chelati-

zantă dintre *3* şi $In^{3}+$ este cauza selectivităţii pentru $In^{3}+$ a membranei. În plus, membrana prezentată funcţionează ca o membrană de separare selectivă a $In^{3}+$ în prezenţa unei mari cantităţi de $Zn^{2}+$.

OKUSHITA, H. şi SHIMIDZU, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **63**, nr. 3, mar., 1990, p. 920.

E.B

## CHIMIE ORGANICĂ

**Prepararea unor noi heterocicli cu punte de azot. XXI. O sinteză uşoară a 2-indolizintiolilor folosind noi grupe protectoare.** În lucrări anterioare, autorii au preparat 2-[(etoxicarbonilmetil)tio]indolizine având grupe ciano şi/sau acil în poziţiile *1* şi *3*, care apoi au fost ciclizate regiospecific la respectivii derivaţi de tieno[3,2-a]- şi tieno[2,3-b]indolizine. Această metodă pare să fie limitată, însă, la prepararea 2-[(etoxicarbonilmetil)tio]indolizinelor. Atenţia a fost îndreptată atunci la prepararea unor indolizine cu o grupă mercapto, protectoare, în poziţia 2, care se pot obţine prin ciclizare regiospecifică a corespunzătoarelor săruri de piridiniu; ele sînt convertibile în derivaţi tiolici, prin deprotejare. Ţinînd seamă de anumite aspecte (condiţii de reacţie, mecanisme şi disponibilitatea reactanţilor), drept grupe protectoare pentru funcţiunea mercapto s-au selectat grupele 2-cianoetil şi 2-etoxicarboniletil. Procedura de sinteză aplicată cuprinde ca secvenţe: introducerea grupei protectoare, printr-o adiţie Michael, şi deprotejarea printr-o eliminare β. În prezenta lucrare s-au preparat unii derivaţi ai indolizinei, avînd ca grupe protectoare în poziţia 2 grupa (2-cianoetil)tio sau grupa (2-etoxicarbonil-etil)tio, din piridiniu-1-(tiocarbonil) metilurile corespunzătoare. Prin tratarea indolizinelor cu o bază tare, cum este t-butoxidul de potasiu, în N,N-dimetilformamidă, rezultă 2-indolizintiolii, cu bune randamente; concomitent are loc o eliminare de acrilonitril sau acetat de etil. Uşurinţa de eliminare a grupelor 2-cianoetil şi 2-etoxicarboniletil este practic aceeaşi; prima din grupe prezintă avantajul faţă de a doua prin înalta solubilitate pentru solvenţii organici.

KAKEHI, A., ITO, S., YAMADA, N. şi YAMAGUCHI, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **63**, nr. 3, mar. 1990, p. 829.

E.B.

**Purificarea produsului de adiţie dian-fenol prin metoda de cristalizare fracţionată în cristalizoare verticale tubulare.** Pe baza rezultatelor de laborator privind purificarea aductului dian-fenol prin metoda de cristalizare fracţionată într-un cristalizor vertical tubular s-a găsit că cele mai omogene cristale şi care prezintă un grad minim de aglomerare obţin cînd amestecul supus cristalizării conţine 25–30% fenol şi 70–75% aduct. În acest caz, randamentul de cristalizare într-o singură etapă este de 82–88% faţă de dianul conţinut în aductul de pornire. Gradul de purificare este avansat, mai ales dacă se aplică după îndepărtarea soluţiei mumă, spălarea cristalelor cu fenol apos. Astfel, dianul izolat din aductul rezultat la cristalizarea descrisă are punctul de solidificare 156,8–157°C, iar soluţia de 25 g dian în 35 ml alcool metilic are culoarea egală cu 15 unităţi pe scara Nazen. Acest produs poate fi utilizat ca materie primă pentru sinteza de policarbonaţi, poliacrilaţi şi răşini epoxidice. Metoda este simplă, se caracterizează printr-un consum mic de energie, permite realizarea unei automatizări complete a procedeului şi ermetizarea perfectă a aparaturii, ceea ce asigură condiţii bune de igiena muncii. Dezavantajul metodei constă din costul şi greutatea cristalizoarelor recomandate.

HALASA, E., Przem. Chem., **69**, nr. 3, mar. 1990, p. 122.

T.A.

**Influenţa adaosului de hidrogen sulfurat asupra desfăşurării oxidării etilenei la oxid de etilenă pe un catalizator de argint.** În vederea elucidării unor aspecte ale desfăşurării reacţiei de sinteză a oxidului de etenă (OE) prin oxidarea etilenei pe catalizator de argint, reacţia menţionată s-a realizat în prezenţa unor cantităţi mici de hidrogen sulfurat pentru a otrăvi parţial catalizatorul. S-a lucrat la scară de laborator cu un amestec de gaze conţinînd 26,5% etenă, 7,7% oxigen şi în rest azot, la presiune de 0,5 MPa. Din rezultatele obţinute s-a constatat că, în condiţiile de reacţie utilizate, $H_2S$ reacţionează doar parţial cu catalizatorul; dependenţa dintre selectivitatea transformării etilenei în OE şi cantitatea de $H_2S$ alimentată la suprafaţa catalizatorului duce la concluzia că la suprafaţa catalizatorului există şi centre active la care are loc în mod exclusiv reacţia oxidării complete a etilenei şi introducerea permanentă a unor cantităţi minime şi strict determinate de otravă blochează în primul rînd aceste centre şi ca atare influenţează în mod pozitiv selectivitatea formării OE.

TOMASZEK, B., WASILEWSKI, J., KROGULSKI, A. şi KRZYSZTOFIK, P., Przem. Chem., **69**, nr. 2, febr. 1990, p. 59.

T.A.

**Identificarea unor impurităţi în fenoprotenul calcic.** În cursul sintezei fenoprofenului (CRS) – acidul benzenacetic, α-metil-3-fenoxi-, sarea de calciu, dihidrat (moleculă cu acţiune antiinflamatoare, aparţinînd categoriei de acizi alcanoici) pot apare o serie de impurităţi (care s-au determinat prin cromatografia în fază gazoasă): 1) acid benzenacetic; 2) acid α-metil-3-brom benzenacetic; 3) etanonă; 1-(3-fenoxifenil)-; 4) acid 3-fenoxibenzoic; 5) acid benzenacetic α-metilen-3-fenoxi. Prezenţa impurităţilor 1 şi 2 poate fi explicată astfel: primul intermediar a putut conţine 3-bromacetofenonă nereacţionată, care reacţionează ca 3-fenoxiacetofenonă dînd acid 3-brom-fenil-α-propionic, corespunzător (2); formarea impurităţii 1 s-a produs prin reacţia acetofenonei ca 3-fenoxiacetofenonă şi 3-bromacetofenonă conducînd la acidul fenil-α-propionic. Impuritatea 4 (acidul 3-fenoxi benzoic este un produs probabil datorat oxidării 3-fenoxiacetofenonei. Apariţia impurităţii acidul 3-fenoxifenil-α-acrilic nu a fost încă explicată, structura sa fiind obţinută prin spectrul de masă, dar neconfirmată deoarece produsul nu a fost deocamdată disponibil ca referinţă pură.

LONGO, D. şi colab.; Boll. Chim. Farm., **128**, nr. 11, nov. 1989, p. 321.

M.M.

## INGINERIE CHIMICĂ

**Micşorarea unor instalaţii pilot de inginerie chimică – ce este realizabil.** Necesarul de timp şi costuri pentru dezvoltarea unor instalaţii de inginerie chimică influenţează în mod apreciabil riscul economic al unor noi proiecte de producţie. În timpul dezvoltării unui procedeu, care poate atinge zece ani, rezultă costuri ce trebuie echilibrate în timpul fazei de funcţionare a instalaţiei. Durate mai mici de dezvoltare micşorează riscul economic al iniţiativei şi imbunătăţesc unii indici de economicitate. În articol se discută posibilităţile unei tehnici speciale de testare ca scopul micşorării necesarului de dezvoltare cu menţinerea unor condiţii limită, în special prin micşorarea dimensiunilor de sensori, actori, aparate şi maşini. În plus, faţă de miniaturizările menţionate, este necesar ca evaluarea rezultatelor să fie combinată cu modele matematice. În articol, după ce sînt discutate scopurile principale urmărite la folosirea unor instalaţii pilot mai mici (costuri mai reduse pentru prelucrarea procedeului, accelerarea acestei prelucrări, flexibilitatea cu privire la adaptabilitatea procedeului, înaltă reproductibilitate a rezultatelor, cercetarea influenţei recirculării, testări reprezentative pentru materiale), sînt arătate criteriile pentru proiectarea unei miniinstalaţii (stabilirea unor fluxuri critice de masă şi atingerea stării staţionare), după care se fac consideraţii cu privire la componentele disponibile ale unei instalaţii (aparate, maşini, aparate de măsură şi reglare, alte componente), pe baza unor exemple ilustrative pentru stadiul actual al tehnicii. De asemenea, sînt arătate diferite tehnici de construcţie, ca cele referitoare la densitatea instalaţiilor, la module şi grupe de construcţii, la vecinătatea tipică de laborator. Sînt date indicaţii şi cu privire la tehnica conducerii unui proces, securitatea muncii, calificarea personalului. Consideraţii referitoare la evaluarea stadiului actual de dezvoltare şi la dezvoltări în viitor sînt prezentate în finalul articolului.

MAIER, S. şi KAIBEL, G., Chem.-Ing.-Tech., **62**, nr. 3, mar. 1990, p. 169.

E.B.

**Sortarea de săruri minerale după proprietăți specifice.** Pentru sortarea de săruri minerale au fost dezvoltate în ultimii ani noi procedee. Dintre procedeele clasice trebuie menționate procedeele de sortare după proprietăți specifice (densitate, magnetizibilitate, conductibilitate electrică) și cele după comportarea la dizolvare a sărurilor (separare după viteza de dizolvare ca atare, după solubilitatea în funcție de temperatură etc.). Dizolvarea selectivă a unei specii de sare, urmată de recristalizare, este legată, însă, de consumuri de energie și, de asemenea, poate ridica probleme de poluare pentru mediul ambiant. Ca urmare, în ultimul timp s-a recurs la două alternative pentru sortarea unor săruri după proprietățile superficiale ale mineralelor respective, anume flotația și procedeul electrostatic. La flotație, un procedeu umed, prin adsorbție selectivă a unor substanțe similare săpunurilor, anumite sorturi de săruri sînt hidrofobizate specific, ceea ce permite aderarea de bule de aer în soluția saturată; particulele de sare astfel „săpunite" ajung în stare de plutire și se separă de particulele hidrofile rămase suspendate. La procedeul electrostatic, un procedeu uscat, prin adsorbția unor cantități minime de agent specific de condiționare, sînt modificate travaliile de ieșire a electronilor la particulele individuale din amestecurile de săruri, astfel încît la o contactare intensivă, la o anumită umiditate a aerului, rezultă o încărcare reciprocă, puternică, a sorturilor individuale de săruri; în cîmpul de înaltă tensiune electrică a separatoarelor prin cădere liberă se produce apoi separarea după sorturi de minerale a particulelor diferit încărcate. Aceste două procedee sînt aplicate mai ales la prelucrarea sărurilor brute de potasiu și magneziu.

SINGEWALD, A., Chem.-Ing.-Tech., **62**, nr. 3, mar. 1990, p. 191.

E.B

**Procese de adsorbție, prin schimbare de presiune, cu ajutorul unor site moleculare — o privire de ansamblu.** Procesele de adsorbție prin schimbare de presiune (ASP) au înregistrat în ultimii 15 ani o însemnată dezvoltare, astfel încît se poate vorbi pe drept de o ramură independentă a tehnicii de adsorbție. În articol se face o privire de ansamblu asupra procedeelor ASP verificate în tehnică, respectiv aplicate pe scară industrială, cu limitarea folosirii drept adsorbanți a unor site moleculare zeolitice. La un proces ASP, desorbția se realizează prin micșorarea presiunii, adică prin detentă la presiunea normală și/sau producere de vid. Pentru procese adsorbative cu funcționare continuu sînt necesare cel puțin două absorbere. În practică, însă, pentru minimizarea costurilor și realizarea unei eficiențe optime, la instalațiile pentru adsorbție prin schimbare de presiune s-au impus sisteme cu multe paturi, cu pînă la 12 adsorbere. Instalații pentru procese ASP se caracterizează printr-o automatizare avansată, recent chiar prin dirijarea lor cu ajutorul microprocesoarelor. Ca avantaje ale instalațiilor ASP trebuie menționate: reduse costuri de capital și întreținere, rapide intrare în funcțiune și ieșire din funcțiune, o lungă durată de viață pentru adsorber și adsorbant, înalte randamente și constante costuri de funcționare chiar la încărcări parțiale, influența asupra coroziunii sînt exercitate numai de către mediul înconjurător, renunțare la izolări condiționată de lipsa de surse de căldură și frig etc. Ca aplicații ale tehnicii ASP sînt discutate în articol: purificarea hidrogenului (provenit din gaze de reformare, gaze de rafinerie, gaze de cocserie, metanol), obținerea oxigenului din aer, obținerea sau separarea azotului din aer sau din alte amestecuri de gaze, separarea dioxidului de carbon din gaze (obținerea de gaz inert, obținerea unor atmosfere controlate, purificarea biogazului în vederea obținerii de metan pur, purificarea aerului atmosferic), obținerea de CO (prin separare din gaze de furnal și din gaz de sinteză), recuperarea etilenei din gaze de purjare de la fabricarea oxidului de etilenă, obținerea de ozon după procedeul Linde pentru ozon, separarea și recuperarea de hidrocarburi (după procedeul Iso-Siv a UCC pentru separarea de *n*-parafine dintr-un amestec de parafine ramificate și hidrocarburi ciclice, recuperarea de hidrocarburi din gaze de tanc), uscarea aerului în sisteme cu aer sub presiune de la vehicule.

KNOLL, H., HARMS, U., HÖSE, W. și FÜRTIG, H., Chem. Tech. (Leipzig), **42**, nr. 4, apr. 1990, p. 149.

E.B.

**Tuburi termice în practica industrială.** Tuburile termice sînt aparate simple folosite la transmiterea de energie termică, la o temperatură aproape constantă, de la o sursă de căldură la o scădere de căldură prin vaporizare și condensare a unui lichid pur, la aceeași temperatură, într-un spațiu închis, la presiune constantă. Aplicațiile lor sînt încă restrînse și de dată relativ recentă, deși aceste tuburi manifestă o serie de avantaje. Cauza ar putea fi lipsa unor prescripții de funcționare. Autorul caută în articol să arate cum schimbătorul de căldură cu tuburi termice poate fi calculat, respectiv proiectat, cu ajutorul bine-cunoscutelor legi ale transferului de căldură. În acest scop au fost calculați coeficienții pe transfer de căldură, în mod separat, pentru partea de vaporizare și cea de condensare și apoi au fost comparați, ca rezultate obținute în teorie și în practică, în funcție de sistemele capilare, densități ale fluxurilor termice și materiale de lucru. Sînt prezentate limitele de eficiență fizică și tehnică ale unor conducte scurte și lungi. Sînt indicate rezultatele experiențelor dobîndite la construcția, instalarea și intrarea în funcțiune a primei instalații de tuburi termice cu o putere de 12 MW. În final sînt arătate cîteva aplicații practice pentru un schimbător cu tub termic pentru recuperarea energiei termice.

PAIKERT, P., Chem.-Ing.-Tech., **62**, nr. 4, apr. 1990, p. 278.

E.B.

**Modelarea unui flux de căldură nestaționar într-un reactor de producere a ciclohexanonei.** În cursul exploatării unui reactor industrial de oxidare a ciclohexanului cu oxigen în fază lichidă s-a observat o anomalie ce a constat în supraîncălzirea locală a pereților reactorului. S-a utilizat un model matematic pentru simularea modificărilor nestaționare a cîmpurilor de temperatură la pereții reactorului. În modelul menționat s-a introdus o sursă fictivă de căldură pentru a provoca aprinderea amestecului de reacție — fenomen considerat a fi cauza supraîncălzirilor locale. După atingerea temperaturii de aprindere sursa fictivă de căldură s-a deconectat pentru a simula preluarea de căldură din domeniul de supraîncălzire. Modelarea matematică a permis să se obțină profilul de temperatură în funcție de distanța de la punctul pe aprindere. Pe baza rezultatelor obținute s-au putut stabili condițiile de control al temperaturii pereților reactorului ı ecesare din punctul de vedere al securității muncii.

SAS, I. și CHOCHOLACEK, L., Chem. Prům., **40**, nr. 2, febr. 1990, p. 65.

T.A.

**Acoperirea suprafețelor interioare ale tuburilor de oțel cu compuși organosilicici — o cale pentru reducerea formării de cocs în reactoare de piroliză.** La obținerea de olefine, diolefine și aromatice prin piroliza unor hidrocarburi, formarea carbonului reprezintă o reacție secundară condiționată termodinamic, dar nedorită întrucît micșorează economicitatea și funcționabilitatea instalațiilor. În instalațiile de olefine, separarea de cocs este concentrată în trei sectoare: zona de radiații a tubului de piroliză, răcitorul gazelor de piroliză și coloana de spălare cu ulei. Cantitatea și tipul acestor depuneri diferă în funcție de mecanismele formării lor. Între tendințele pentru reducerea depunerilor de cocs în instalațiile de obținere a olefinelor se numără și încercările de a capitona suprafața interioară a tuburilor de piroliză cu un strat protector pasivizant, în vederea înlăturării efectului catalitic al componentelor de aliere ale oțelului, în special al nichelului, asupra formării cocsului. Este prezentată o metodă pentru pasivizarea suprafețelor unor oțeluri înalt aliate, de obicei folosite la zona de radiații din instalațiile de piroliză. Ea constă în tratarea tuburilor cu compuși organosilicici și amoniac în condiții specificate, putîndu-se realiza o micșorare a depunerilor de cocs la 1/10 din cantitatea de cocs depusă pe tuburile nepasivizate. Combinarea de siliciere și nitrurare, în condițiile impuse, dovedită a fi o variantă favorabilă pentru acoperirea tuburilor din oțeluri înalt aliate folosite pentru piroliză, sub aspectul micșorării cantității de cocs depuse, ar trebui să fie aplicabilă principial și la instalații industriale.

BACH, G., ZYCHLINSKI, W., ZIMMERMANN, G., KOPINKE, F.D. și ANDERS, K., Chem. Tech. (Leipzig), **42**, nr. 4, apr. 1990, p. 146.

E.B.

**Experienţa dobîndită la operarea unui reactor de oxidare.** Într-o instalaţie din Cehoslovacia se produc ciclohexanonă şi ciclohexanol după o licenţă poloneză, prin oxidarea ciclohexanului cu oxigen din aer, în prezenţa unui catalizator de naftenat de cobalt, la temperatura de 155—165°C şi presiunea de 0,9—1,0 MPa, într-un reactor cu 6 camere. S-a constatat că respectarea condiţiilor de operare nu asigură obţinerea randamentelor şi a compoziţiei amestecului de reacţie garantate prin licenţă. Se produce o colmatare excesivă a reactorului de oxidare ceea ce reduce perioada de serviciu a acestuia şi, implicit, capacitatea instalaţiei de ciclohexanonă. Se descriu măsurile adoptate atît în colaborare cu autorul licenţei, cît şi pe baza experienţei de exploatare de către beneficiar, care a permis rezolvarea problemei enunţate. Pe bază a patru cicluri experimentale cu durata de ordinul lunilor s-a constatat că domeniul de temperatură recomandat este prea larg şi ste necesar să se aplice temperaturi optime diferite în diferite camere ale reactorului.

FERENCIK, J., MICAK, J., BARNAK, S., BERMANOVA, E. şi BEREZNY, V., Chem. Prům., **40**, nr. 2, febr. 1990, p. 62.

T.A.

## COROZIUNE

**Determinarea unor parametri electrochimici ai coroziunii fisurante a oţelurilor CrNi (Mo) în medii cu conţinut de cloruri.** S-a experimentat determinarea cu ajutorul metodelor electrochimice a parametrilor de iniţiere a coroziunii fisurante şi progresarea acesteia într-o fisură activată, pentru oţeluri austenitice CrNi cu un conţinut de 0,01—4,7% Mo, într-un mediu de soluţie NaCl 1M. Parametrii determinaţi au fost *p*H-ul de depasivare, potenţialul critic $U_{Sp}$ al coroziunii fisurante pentru un electrod fisurat — prin metoda potenţiodinamică şi polarizarea galvanostatică a unui electrod fisurat cu diminuarea în trepte a curentului după activare. Se descrie confecţionarea electrodului fisurat folosit pentru cercetare. Pentru prima fază — de iniţiere a coroziunii fisurante — se determină *p*H-ul de depasivare a electrodului nefisurat, potenţialul critic $U_{Sp}$ şi durata activării $t_{act}$ prin polarizare galvanostatică; s-a constatat că Mo şi Cr favorizează rezistenţa anticorosivă la această fază. Pentru procesul de progresare a coroziunii fisurante într-o fisură activată s-au determinat: dependenţa *p*H-ului de densitatea curentului de pasivare, respectiv $dj_p/dpH$; potenţialul electrodului fisurat, activat, polarizat galvanostatic $U_g$ şi panta curbei de polarizare a electrodului activat fisurat în funcţie de polarizarea galvanostatică variabilă $P = \Delta j_p/\Delta U_g$ Mo şi Ni întîrzie progresarea coroziunii într-o fisură activată. Metoda prezentată este simplă şi furnizează caracteristici pentru ambele trepte ale coroziunii fisurante şi ca atare se recomandă ca metodă de control curent.

WOELKER, G., VOIGT, CH., RIEDEL, G., GÜNZEL, M. şi KREYSSING, T., Korrosion, **21**, nr. 1, 1990, p. 3.

I.A.

**Testarea electrochimică a oţelurilor austenitice rezistente la coroziune privind rezistenţa la coroziune intercristalină. Metodele de testare prevăzute pentru standardizare.** Se descriu în mod detaliat o serie de metode electrochimice de testare a rezistenţei unor oţeluri austenitice înalt aliate faţă de coroziunea intercristalină. Metoda de reactivare potenţiodinamică s-a verificat experimental şi s-au stabilit condiţiile în care aceasta poate fi aplicată. Pentru aplicarea metodei în sistemul on-line metoda poate fi computerizată prin întocmirea unui program adecvat. O altă posibilitate, deşi mai puţin elegantă, constă din utilizarea unui sistem cu voltmetru şi aparat de înregistrare digital cu aplicarea ulterioară a tehnicii de calcul.

GARZ, I., WENGER, B. şi SERAK, K., Korrosion, **21**, nr. 1, 1990, p. 27

I.A

**Protecţia anticorosivă a rezervorului de apă inelar din cadrul unor centrale nucleare cu reactor cu apă sub presiune exemplificată pentru centrala nucleară Rheinsberg.** Protecţia anticorosivă a rezervorului inelar de apă, greu accesibil, confecţionat din oţel slab aliat 16 Mn 3, printr-un strat de aluminiu gros de 200—300 μm aplicat sub formă de spray şi patru straturi de lac bituminos, a fost realizată cu aproximativ 20 de ani în urmă. În plus, apa deionizată din rezervor a conţinut cromat de Mg sau de Ca ca inhibitor de coroziune. Verificările anuale ale apei din rezervor au arătat absenţa fierului. După 20 de ani de funcţionare stratul protector a fost examinat vizual cu ajutorul camerelor de televiziune constatîndu-se că atît stratul de aluminiu cît şi cel de lac au fost intacte. Aceste rezultate au demonstrat că metoda de protecţie anticorosivă aplicată a fost eficientă.

RITTER, J., Korrosion, **21**, nr. 1, 1990, p. 59.

I.A.

## INDUSTRIE ORGANICĂ

**Fabricarea triarilfosfaţilor micşti.** Se descriu rezultatele obţinute la testarea în Cehoslovacia, în perioada 1983—1986, într-o instalaţie semi-pilot, a fabricării unui amestec de triarilfosfaţi denumit Retar 131, folosit ca aditiv la PVC pentru reducerea inflamabilităţii. Tehnologia studiată a inclus fazele de preparare a catalizatorului de alchilare prin depunerea acidului fosforic pe un suport de pămînt decolorant, alchilarea fenolului cu propenă, urmată de îndepărtarea excesului de fenol prin rectificare în vid, oxidarea semicontinuă a $PCl_3$ la $POCl_3$, esterificarea $POCl_3$ cu amestecul de izopropilfenoli, distilare, defenolizare prin rectificare, spălare, uscare şi aditivare. Calitatea produsului obţinut a fost corespunzătoare pentru utilizare ca aditiv la PVC dar şi pentru obţinerea de lichide hidraulice şi lubrefiante de sinteză. Se dau soluţii pentru denocivizarea deşeurilor şi epurarea apelor reziduale. Sînt indicate materialele de construcţie ce pot fi utilizate. Experimentarea efectuată a furnizat datele necesare proiectării unei instalaţii industriale.

HYSKA, K., KUBECKA, T., ZLACKY, A., HOLCIK, J. şi RISKA, M. Chem. Prům., **40**, nr. 2, febr. 1990, p. 68.

T.A.

**Analiza şi prelucrarea uleiului de terebentină sulfitat. II. Obţinerea componentelor principale din uleiul de terebentină sulfitat.** Faza de cimen brut obţinută la prelucrarea uleiului de terebentină brut are un caracter foarte complex, din care cauză obţinerea, în stare pură, a componentelor principale este foarte anevoioasă. Autorii lucrării sugerează o procedură tehnică pentru obţinerea, în stare de mare puritate, a următoarelor componente valoroase: *p*-cimen, acetat de fenchil şi acetat de bornil. Procedeul propus conţine ca etape: neutralizarea uleiului de terebentină sulfitat, separarea, prin distilare sub vid, a compuşilor cu puncte de fierbere ridicate, separarea prin distilare a *p*-cimenului cu o puritate mai mare de 95% şi acetilarea reziduului urmată de obţinerea celor doi acetaţi. Se accentuează că procedeul propus este relativ ieftin în comparaţie cu alte procedee şi permite o valorificare aproape completă a componentelor existente în cimenul brut.

PÖRSCHMANN, J., GÖRIG, A., SCHÖNERT, H.-J., PÜCHNER, K. şi GÜNTHER, K., Chem. Tech. (Leipzig), **42**, nr. 2, febr. 1990, p. 73.

E.B.

**Posibilităţi operaţionale ale modificărilor acetatului de betazon în soluţii apoase.** S-a propus acetatul de betazon în diferite modificări polimorfe şi o formă amorfă. În suspensii de cristale medicamentul nu a putut fi utilizat fără sfărîmarea lui prealabilă, încît devine necesară uscarea sau mărunţirea prin umezire. Se notează că modificarea Iα stabilă se transformă în forma 1β sau respectiv hidrat. S-a constatat că cea mai stabilă formă utilizată pentru suspensiile de cristale este cea de monohidrat a modificărilor 1β. Pentru o suspensie cristalină — de exemplu pentru aplicare — cea mai aptă este o bază umedă de monohidrat — BA cu adaos de hidro-

xipropilmetilceluloză ca agent de stabilizare. Adăugarea de alţi adjuvanţi, cum ar fi clorura de sodiu pentru izotonizare, clorura de benzalconiu drept conservant şi polisorbatul 80 pentru liosorbţie, nu are nici o influenţă asupra calităţii suspensiei — chiar după stocare.

VON SEILLER, E. şi NÜRBERG, E., Pharm. Ind., 52, nr. 1, ian. 1990, p. 104.

M.M.

**Evaluarea sistematică a filmelor polimerice.** Avînd în vedere interesul crescînd faţă de utilizarea filmelor polimerice în condiţionarea de medicamente, s-a efectuat un studiu care a evaluat efectul compoziţiei solventului asupra a două filme formatoare de jumătăţi de esteri *n*-propil şi *n*-butil ai copolimerului eterului polivinilmetilic/anhidrida maleică. Studiul a fost efectuat asupra a trei filme care au fost distribuite în diferite sisteme de solvenţi, utilizînd tehnica substratului de mercur. S-au obţinut o serie de date privind solubilitatea, absorbţia umidităţii, efectul temperaturii şi umidităţii asupra filmelor libere. În cazul ambelor jumătăţi de esteri s-a ales ca solvent izopropanol-acetona 73—27% v/v. Filmele distribuite în astfel de solvent s-au dizolvat mai rapid într-un tampon cu $pH = 7$ şi au absorbit o cantitate relativ mai mare de umiditate. Filmele stocate în condiţiile unui nivel de umiditate relativă nu au prezentat nici o schimbare a aspectului fizic sau a solubilităţii, comparativ cu filmele proaspete. Filmele stocate în umiditate de 93% au prezentat o deformare completă şi o solubilitate scăzută. Stocarea filmelor la 50°C a mărit solubilitatea acestora.

MORTADA, S.A.S., EL EGAKY, M. A., MOTAWI, A. M. şi EL K. KHODERY, Pharm. Ind., 52, nr. 1, ian. 1990, p. 107.

M.M.

**Evaluarea comparativă a doi lubrifianţi pentru comprimate pentru compactări preparate cu Eudragit L. drept liant.** Studierea efectului lubrifiantului de stearat de maneziu şi acid stearic asupra granulelor de lactoză preparate cu Eudragit L. 100 şi a comprimatelor corespunzătoare, a pus în evidenţă, în special, performanţele excelente obţinute cu stearat de magneziu. Parametrul indicativ al compactivităţii granulatelor, calculat prin cea mai nouă ecuaţie dezvoltată, similară cu cea a lui Heckel, a confirmat că cea mai bună performanţă de lubrifiere a decurs din utilizarea stearatului de magneziu. Seriile de comprimate lubrifiate cu acid stearic s-au dezagregat într-un interval de timp mai lung, avînd şi viteze de eliberare mai mici. Pentru prepararea amestecului pulverizat de lactoză/amarant s-a adoptat tehnica de amestecare în faze multiple, iar ca plastifiant ftalatul. Se prezintă caracteristicile fizice ale granulatelor preparate, datele obţinute privind greutatea şi grosimea comprimatelor de lactoză lubrifiate cu diferite concentraţii de stearat de magneziu şi acid stearic, efectul diferitelor concentraţii de lubrifianţi asupra: vitezei de curgere a granulatelor de lactoză — preparate cu Eudragit L ca liant — şi asupra durităţii comprimatelor corespunzătoare obţinute; porozitatea ca funcţie a concentraţiei de lubrifiant în cazul comprimatelor de lactoză obţinute din granulate conţinînd Eudragit L; Log H ca o funcţie de log. $A_f/F$ la comprimatele conţinînd ca liant Eudragit L şi ca liant acid stearic şi stearat de magneziu, efectul concentraţiei de lubrifiant asupra timpului de dezagregare a comprimatelor conţinînd Eudragit L ca liant; profilul eliberării amarantului din comprimate conţinînd Eudragit L ca liant şi lubrifiate cu acid stearic şi stearat de magneziu în concentraţii diferite, ca şi T 50% ca o funcţie a concentraţiei de lubrifiant pentru eliberarea de amarant din comprimatele testate.

ALY, S. A. S., Pharm. Ind., 52, nr. 1, ian. 1990, p. 113.

M.M.

**Cineticile difuziunii in vitro a sulfatului de salbutamol din microcapsule acoperite cu Eudragit® RS 100.** Difuziunea joacă un rol important în sistemul de eliberare controlată a medicamentelor. Datele eliberării salbutamolului — medicament bronhodilatator — din microcapsule obţinute cu răşini poliacrilice ca: Eudragit® RS 100 — au fost analizate potrivit unor cinetici variate de eliberare, cum ar fi de ordinul zero, de ordinul unu şi cinetici Higuchi. Considerîndu-se mecanismul Higuchi predominant, constanta vitezei de difuziune ($K_{BL}$) şi coeficientul de difuziune (Da) s-au estimat prin metoda Baker—Londsale, la *p*H 1,2. În cazul mecanismului matrice ecuaţia Higuchi poate fi aplicată la difuziunea medicamentului din microcapsule şi are forma: $m' = Kt^{1/2}$, în care m' este cantitatea de medicament eliberată pe unitatea de suprafaţă a matricei şi funcţia $m = f(t^{1/2})$ ar trebui să fie liniară. Liniaritatea fiecărei funcţii s-a evaluat prin estimarea coeficientului de regresie liniară (R). Coeficientul de difuziune (Da) s-a evaluat utilizînd modelul Baker—Lonsdale pentru cinetici de eliberare din matrice sferice. Datele analizei experimentale au fost computerizate pe baza mecanismelor de eliberare menţionate. S-a constatat că $K_{BL}$ creşte pe măsura micşorării diametrului microcapsulelor, iar Da scade odată cu scăderea diametrului microcapsulelor.

BKANJA, R. S. şi PAL, T. K., Boll. Chim. Farm., 128, nr. 9, sep. 1989, p. 281.

M.M.

**Proprietăţi reologice şi comportarea dizolvării prin difuziune a polimerilor hidrofili.** Se descrie un model matematic, recent propus, în care pentru analiza eliberării medicamentelor din matrice de alcool polivinilic, dizolvarea polimerului este descrisă ca un proces de eliberare în lanţ şi caracterizată printr-o concentraţie de polimer de trei ori. Autorii au efectuat măsurători ale viscozităţii pentru definirea concentraţiei caracteristice dificile a soluţiilor de polimer. Viscozitatea soluţiilor apoase de polimer, de diferite concentraţii, s-a măsurat acoperind o gamă largă utilizînd un viscozimetru rotativ şi s-au examinat relaţiile dintre concentraţia de polimer şi parametrii de viscozitate. S-a identificat concentraţia critică la care are loc o modificare bruscă a proprietăţilor viscozităţii şi s-a corelat la condiţiile de eliberare a catenei moleculare. Caracteristica concentraţiei de eliberare (Cec) s-a obţinut cu o precizie acceptabilă, bazată pe un număr limitat de date viscozimetrice experimentale. Ca o concluzie de valoare generală se poate admite faptul că minuţioasa caracterizare reologică poate fi o valoare de testare standard a materiilor prime, care ar fi capabilă să fie aplicată cu variabilitate de la o serie la alta, constituind promotorul unei mai bune utilizări a acestora.

CARAMELLA, C. şi colab.; Boll. Chim. Farm., 128, nr. 10, oct. 1989, p. 298.

M.M.

**Minimatrice cu umflare restrictivă pentru medicamente cu eliberare controlată.** În vederea evaluării influenţei unor parametri variabili a matricelor cu umflare restrictivă asupra comportării, in vivo, a sistemelor de medicamente cu eliberare controlată s-au tratat formule de fabricaţie cu două minimatrice cu diferite grosimi de film, în cazul unor comprimate comerciale de clorhidrat de diltiazem, aceasta pentru că grosimea filmului de polimer acrilic ar putea reprezenta o variabilă critică în privinţa eliberării principiului activ. Computerizarea şi analiza statistică a parametrilor farmacocinetici s-au obţinut cu ajutorul ambalajului SIPHAR. Rezultatele obţinute au pus în evidenţă că acoperirea cu un înveliş sub formă de film, în vederea modificării vitezei de eliberare din minimatrice este facilă dar trebuie îmbunătăţită; în special în privinţa reducerii susceptibilităţii filmului la modificările de *p*H, matricele testate fiind acceptabile pentru condiţionarea de medicamente cu eliberare susţinută. În cazul formulelor de preparare cu film mai subţire s-a observat o eliberare mai înceată. Calea de preparare de micromatrice polimerice cu umflare restrictivă, în vederea modificării eliberării iniţiale a medicamentului, este uşoară, dar trebuie să fie îmbunătăţită prin reducerea dependenţei permeabilităţii filmului de *p*H.

CARAMELLA, C. şi colab.; Boll. Chim. Farm., 128, nr. 10, oct. 1989, p. 310.

M.M.

**Factori de formulare care influenţează eliberarea de clorazepam din hidrogelul carbopol.** Utilizîndu-se două ansambluri de celule de difuziune s-a putut studia influenţa unor factori de formulare asupra eliberării de clorazepam (CZP), 5-(2-clorfenil)-1,3-dihidro-7-nitro-2H-1,4-benzodiazepin-2-onă din hidrogelul carbopol, prin membrană de nitrat de celuloză impregnată cu alcool laurilic. Variabilele de formulare au

constat în efectele de cosolvent ale propilenglicolului şi polietilenglicolului, de diferite mase moleculare, în soluţii apoase. Formularea fenomenologică a gelului este un sistem de eliberare de ordin zero, deşi mecanismul de difuziune controlată poate fi, de asemenea, operativ. Rezultatele obţinute au pus în evidenţă că ambele metode, practic, au fost echivalente în privinţa profilului de eliberare a medicamentului şi cantităţii eliberate, permiţînd alcătuirea celei mai bune formule de fabricaţie. Clorazepam, s-a testat spectrofotometric, prin cromatografie în fază lichidă de înaltă performanţă şi analiză granulometrică, s-a determinat eliberarea sa din vitro, din gel de carbopol, viscozitatea, solubilitatea şi coeficientul de repartiţie între solventul care impregnează membrana — alcoolul laurilic — şi fiecare din sistemul utilizat.

MURA, P. şi colab.; Boll. Chim. Farm., 128, nr. 11, nov. 1989, p. 327

M.M.

## MEDICAMENTE

**Validarea proceselor de producţie asistate de calculator, în fabricaţia preparatelor farmaceutice.** Validarea proceselor de producţie şi procedeelor organizatorice constituie o parte indispensabilă a regulilor de bună practică a fabricaţiei, în vederea asigurării faptului că astfel de procese şi procedee necesare conduc la produse sau procedee cu atingerea tuturor parametrilor stipulaţi. Se descriu sistemul de calculator şi ciclul duratei validării. Ciclul duratei procesului de producţie a medicamentelor şi produselor farmaceutice, asistat de calculator constă din faze în care sînt obţinute anumite activităţi de validare: planificare; realizare şi testele tehnice/calificare; aplicare/verificare; operare, control, menţinere şi modificări; terminarea procesului. Se menţionează tipurile de validare, procesele de organizare şi responsabilităţi, diferitele categorii de sisteme de calculator, scopul validării, planul validării, validarea (prospectivă şi retrospectivă).

GESCHWANDTNER, R., HAMBLOCH, H., HEMPEL, H. E., LANZ, W. STUPP, H. J., WEIRICH, W. şi WIESENTHAL, K., Pharm. Ind., 51, nr. 8, aug. 1989, p. 911.

M.M.

**Problema substanţelor asociate, ca impurităţi în condiţionarea medicamentelor.** Impurităţile în condiţionarea medicamentelor cuprind produse secundare rezultate în cadrul sintezei substanţelor active, produse de degradare şi alţi agenţi contaminanţi Produsele secundare pot fi uşor testate direct în substanţa vrac. Produsele de degradare ale medicamentului specific, care se formează fie în timpul procesului de fabricaţie din cadrul condiţionării, fie în timpul stocării preparatelor finite, datorită unei reduse stabilităţi a substanţei active sau interacţiunilor acesteia cu alte ingrediente sau excipienţi trebuie să fie analizate regulat în cursul procedeelor de testare a purităţii. Problema substanţelor asociate ca impurităţi, în condiţionarea medicamentelor este demonstrată prin studii comparative ale diferitelor preparate farmaceutice (comercializate) în ultimii zece ani. Astfel au fost investigate preparate conţinînd: acid acetilsalicilic, cloramfenicol, bisacodyl, benzocaină tetraciclină, clorhidrat de epinefrină (adrenalină), norepinefrină (noradrenalină) şi pilocarpină. Pe baza investigaţiilor efectuate şi a experienţei acumulate s-a ajuns la concluzia că este necesar un control regulat pe tot parcursul condiţionării medicamentelor, în vederea detectării prezenţei posibile a unor produse de degradare, nefiind suficientă testarea materiei prime conform cerinţelor farmacopeei.

ALI, L. S., Pharm. Ind., 51, nr.6. iun. 1989, p. 675.

M.M

**Studiu de stabilitate a unor compoziţii de comprimate, solubile în apă, preparate cu răşini acrilice, ca lianţi.** Introducerea şi aplicarea polimerilor de metacrilat de metacril, în industria farmaceutică, a mărit interesul pentru alcătuirea unor formule de fabricaţie a unor comprimate cu proprietăţi fizico-chimice îmbunătăţite. Respectivii polimeri se utilizează în industria farmaceutică în special pentru condiţionarea unor forme finite cu „eliberarea controlată" şi caracteristici de eliberare selectivă. În plus, respectivii polimeri se recomandă ca agenţi lianţi şi de granulare. În vederea evaluării a două răşini acrilice, Eudragit RS109(ERS) şi Eudragit RL 100(ERL), ca lianţi pentru compoziţii de comprimate solubile în apă, s-a utilizat tehnica de testare a stabilităţii accelerate. Studiul termodegradării a pus în evidenţă că modificările proprietăţilor fizico-chimice a seriei de comprimate analizate sînt bifazice şi caracterizate printr-un mecanism de ordinul unu. Modificările proprietăţilor fizice a formulelor de fabricaţie, studiate în condiţii de umiditate, au fost monofazice şi, de asemenea, caracterizate printr-un mecanism de ordinul unu. În privinţa modificării proprietăţilor fizice, seriile de comprimate studiate, preparate cu ERS s-au obţinut cu randament mai bun. Totuşi, ambele tipuri de răşină au produs preparate stabile, ceea ce permite recomandarea aplicării acestora în industria farmaceutică în vederea obţinerii de comprimate cu un aspect deosebit de bun şi caracteristici de stabilitate a substanţelor sensibile la umiditate, neschimbate. Poate fi totuşi necesară o acoperire diferenţiată, pentru a asigura eliberarea rapidă şi disponibilitatea materiilor medicamentoase din comprimate conţinînd răşini.

ALY, S. A. S., Pharm. Ind. 51, nr. 6, iun. 1989, p. 690.

M.M-

**Investigaţii privind cristalografia şi structura coloidală a parafinelor de uz farmaceutic.** Se descriu diferite feluri de analize cu raze X, care furnizează date importante cristalografice referitoare la structura cristalină a parafinei solide şi a amestecurilor de parafină solidă şi ulei de parafină. Cristalinitatea probelor de analizat este, de asemenea, determinată prin investigaţii prin spectroscopie de rezonanţă magnetică nucleară şi calorimetrie diferenţială. Se propune un model de cristalizare a acestor substanţe care este în concordanţă cu toate datele. Se descriu cristalite ca straturi lamelare, cu catene perpendiculare pe planurile lamelelor. Dacă compuşii chimici şi lungimile catenei sînt cunoscute este posibil prezentarea prin calculare a cerinţelor locale, care au postulat structurile ce pot fi alcătuite. O analiză cantitativă a măsurătorilor cu raze X, cu unghi mic, confirmă modelul de cristalizare. Pentru a face cristalitele vizibile se utilizează metode de polarizare şi microscopia de electron.

VON HAUSLER, T. şi FÜHRER, C., Pharm. Ind., 51, nr. 8, aug. 1989 p. 919.

M.M.

## PETROL — PETROCHIMIE

**Separarea gazelor de la piroliză la temperatură ridicată prin absorbţie în acetonă.** Se descriu rezultatele unor cercetări de lungă durată privind elaborarea unei tehnologii noi de separare a etilenei şi acetilenei din gazele rezultate la piroliza petrolului la temperaturi ridicate. Modificarea tehnologiei de separare a gazelor constă din înlocuirea rectificării la temperaturi scăzute prin absorbţie în acetonă; se dă schema instalaţiei. S-a constatat că noua metodă permite obţinerea etilenei de calitate corespunzătoare pentru sinteza clorurii de vinil cu cheltuieli, consumuri de materii prime şi de energie mai mici în comparaţie cu metoda de rectificare la temperaturi joase. În cadrul lucrărilor de punerea la punct a tehnologiei noi s-a folosit pe larg modelarea matematică şi metoda de simulare, ceea ce a redus durata şi cheltuielile de cercetare cu obţinerea unor date de proiectare mai complete, care permit asigurarea rapidă a unui regim stabil de funcţionare

VANKO, M., ILAVSKY, J., BORISEK, I., DERER, T., SAKALOS, S. şi NOVOTNA, V., Czem. Prům., 39, nr. 7, iul. 1989, p. 345.

T.A.

**Piroliza amestecurilor de alcani-alchene $C_4$.** În vederea valorificării fracţiunilor reziduale $C_4$ rezultate din diferite tehnologii, ca de ex. rafinării, fabricarea cauciucului, s-a studiat, într-o instalaţie continuă de laborator, piroliza la temperaturi medii a acestor fracţiuni în care se obţine etilenă. Pentru cercetare s-au preparat trei amestecuri cu conţinut diferit de alchene. S-a lucrat în reactoare din oţel Cr-Ni la presiune de 0,3 kPa şi în intervalul de temperatură 790—835°C. S-a urmărit randamentul în etilenă şi formarea de cocs în reactorul tubular. S-a constatat că piroliza fără hidrogenare preliminară poate constitui una din căile de valorificare a fracţiunii studiate. Tendinţa alchenelor de a forma cocs în cursul pirolizei se inhibă folosind adaosuri formate din

combinații ale sulfului, în primul rînd a $H_2S$, în proporție de 0,5%. Adăugarea de $H_2S$ pe parcursul pirolizei poate fi înlocuită cu sulfurarea în prealabil a pereților reactorului cu rezultate practic identice.

LEDERER, J. și BAJUS, M., Chem. Prům., 39, nr. 6, iun. 1989, p. 290. T.A.

**Compoziția materiilor prime pentru piroliză la combinatul Slovnaft din Bratislava.** Se prezintă compoziția și caracteristicile materiilor prime folosite pentru fabricarea etilenei la combinatul Slovnaft. Datele se referă atît la cele prevăzute în proiect, aplicate la punerea în funcțiune a instalației în anul 1976, cît și la cele modificate pe parcurs. În ultimii ani, contrar prevederilor din proiect, se prelucrează o cantitate mai redusă de hidrocarburi gazoase și mai multe fracțiuni petroliere lichide grele. În mod special se menționează folosirea unei fracțiuni de la distilarea țițeiului, cu intervalul de fierbere 170—240°C și densitatea 0,79—0,8 kg/L, cu obținerea de randamente ridicate în etilenă. Randamentele în etilenă și propilenă obținute în anii 1983—1987 din materii prime modificate sînt practic identice cu cele realizate conform proiectului. Se descriu diferențele privind durata ciclurilor de lucru ale cuptoarelor de piroliză în funcție de materie primă și modul de îndepărtare a cocsului și de curățire a cazanelor pentru recuperarea căldurii.

YAMARISKA, V. și LIKNES, J., Chem. Prum., 39, nr. 6, iun. 1989, p. 296. T.A.

**Influența unor produse dăunătoare asupra procesului de obținere pe cale adsorbtivă a *n*-alcanilor din distilate petroliere medii după procesul Parex. III. Distilate petroliere medii, cu diferite domenii de fierbere, pretratate hidrocatalitic, și produse de distilare primară.** În procesul Parex, drept materii prime pentru obținerea de *n*-alcani, pe cale adsorbtivă, se introduc distilate petroliere medii, cu domeniul de fierbere 453—593 K, pretratate hidrocatalitic. Acest tratament hidrocatalitic preliminar al materiilor prime și folosirea unor distilate petroliere medii lipsite de produs de distilare primară („straight-run product") sînt necesare pentru realizarea unor durabilități cît mai mari pentru sitele moleculare 5A folosite drept adsorbanți, și prin aceasta a unei mai bune economii și eficiențe ale procesului. Autorii au urmărit în studiul lor stabilirea influenței unor distilate petroliere medii cu diferite domenii de fierbere, pretratate hidrocatalitic, și a produsului de distilare primară asupra comportării de sorbție a sitei moleculare 5A schimbată cu Ca și evaluarea, prin calcule termodinamice, a probabilității influenței exercitate de comportarea la sorbție a adsorbantului de către diferite componente din materia primă. Cercetările au fost efectuate într-o instalație pilot, cu sita moleculară de tip NaCa5A. Se indica cele mai importante caracteristici ale sitei moleculare înainte și după testările cu două hidrorafinate ca atare și un hidrorafinat cu conținut de produs de distilare primară, precum și caracteristicile celor două distilate petroliere medii, pretratate catalitic, și ale produsului de distilare primară. S-a constatat că, comportarea la sorbție a adsorbantului în procesul Preax este influențată în mod preponderent de lungimea catenelor din *n*-alcani și cea a catenelor laterale din alchilbenzeni, cît și de conținutul de compuși olefinici și heterocompuși din distilatele petroliere medii folosite drept materii prime. Cu ridicarea domeniului de fierbere a distilatelor petroliere medii, pretratate hidrocatalitic, se micșorează durabilitatea adsorbantului. Prezența produsului de distilare primară în distilatele petroliere medii defavorizează procesul Parex.

SPINDLER, H., HÄNTSCH, W. și ENTNER, R., Chem. Tech. (Leipzig), 42, nr. 2, febr. 1990, p. 69. E.B.

**Influența compoziției desorbantului asupra unor proprietăți de sorbție ale sitei moleculare 5A schimbate cu Ca, în procesul Parex.** Eficiența și selectivitatea procedeelor pentru obținerea de *n*-alcani din distilate petroliere medii depinde în mare măsură de condițiile în care se desorb *n*-alcanii adsorbiți pe site moleculare. Desorbția depinde, între altele, de tipul și cantitatea desorbantului. În studiul prezentat este cercetată influența compoziției desorbantului asupra unor proprietăți de sorbție în cazul sitei moleculare de tip 5A, înlocuită cu Ca, folosită în procedeul Parex. Investigațiile au fost efectuate într-o instalație pilot cu sita moleculară NaCa5A. A fost urmărită influența conținutului de hidrogen în desorbantul amoniac în domeniul 0—40% (în volume), și deci a cantității de amoniac și a presiunii parțiale a acestuia în faza de spălare și desorbție din procesul Parex, asupra procesului de sorbție și a comportării la sorbție a sitei moleculare. S-a constatat că existența hidrogenului, în limitele menționate, în desorbant ($NH_3$) nu modifică unii parametri caracteristici pentru sorbție, anume capacitatea de străpungere a adsorbantului pentru *n*-alcani și lungimea zonei de schimb de masă în vracul de adsorbant precum și conținutul de *n*-alcani în denormalizat, dar influențează selectivitatea procesului. Conținuturi crescînde de $H_2$ în desorbant cauzează o reducere a conținutului de aromatice în desorbat, cît și o modificare a repartiției pe clase a componentelor aromatice, ceea ce are drept urmare, la un tratament ulterior cu oleum sau $SO_3$, o reducere a consumului de oleum și de soluție de hidroxid de sodiu și greutăți mai reduse la separarea de *n*-alcani de produsele de reacție.

SPINDLER, H., STIEF, C., HÄNTSCH, W. și ENTNER, R., Chem. Tech. (Leipzig), 42, nr. 4, apr. 1990, p. 159. E.B.

## APE REZIDUALE

**Recuperarea amoniacului din ape industriale reziduale.** Pînă recent, s-a acordat atenție mai redusă apelor reziduale industriale cu conținut de amoniac, mai ales ținîndu-se seamă că multe ape reziduale nu conțin amoniac ca atare, ci este prezent echilibrul amoniac/amoniu, respectiv ioni amoniu relativ netoxici. Cunoștințele ecologice din ultimii ani au adus la concluzia că ape reziduale cu conținut de amoniu prezintă un potențial de pericol pentru mediul ambiant. Se așteaptă ca în viitorul apropiat să se limiteze conținutul de $NH_4^+$—N din ape industriale la 50 mg/l. Compușii de amoniu din ape industriale cauzează trei acțiuni negative, independente între ele, asupra mediului ambiant: o supraîngrășare a apelor de la suprafață, o acțiune toxică asupra organismelor din ape, un consum de oxigen prin nitrificare. Conținutul de $NH_4^+$—N din ape reziduale poate proveni de la diferite ramuri industriale, agronomie, precipitații atmosferice, reziduale comunale etc. Pentru separarea amoniului din ape industriale reziduale sînt la dispoziție diferite procedee: procedee pentru transformarea amoniului în azot (nitrificarea și denitrificarea, tratamentul cu clor) și procedee pentru recuperarea amoniului, acestea din urmă putînd fi: cu modificarea valorii *p*H-ului (procese de expulzare, permeația prin membrane lichide) și procese fără modificarea valorii *p*H-ului (schimb ionic, osmoză inversă, electrodializă). În articol se face o comparație între diferitele procedee pentru recuperarea amoniacului, cu caracteristicile menționate și cu observații cu privire la specificitățile respective.

MARR, R. și KONČAR, M., Chem.-Ing.-Tech., 62, nr. 3, mar. 1990 p. 175. E.B.

**Epurarea anaerobă a apelor reziduale.** Ca urmare a unor cercetări intense la scară de laborator și de pilot s-a elaborat un nou material de umplutură foarte eficient pentru bioreactoarele de epurare anaerobă a apelor reziduale. Materialul reprezintă o frită de sticlă cu macro — și micropori deschiși, care se folosește de preferință sub formă de inele Raschig de diametru 15—30 mm, cu suprafața activă de 21—32 $m^2/L$ sau sfere de 0,5—6 mm cu suprafața activă de 42—90 $m^2/L$. Materialul este chimic și biologic inert și este deosebit de potrivit ca suport de imobilizare a microorganismelor, are o rezistență mecanică bună și nu este sensibil față de corpuri solide. Timpul de populare cu microorganisme este foarte scurt. Aceste proprietăți permit realizarea unor procese de epurare anaerobă a apelor cu randamente extrem de ridicate pe unitate de volum și de timp și, implicit, construirea unor instalații compacte cu un volum mic al reactoarelor pentru tratarea apelor reziduale industriale foarte impure.

BREITENBUCHER, K., Chem. Ind., 112, nr. 7, iul. 1989, p. 14. I.A.

## DIVERSE

**Lichidarea deşeurilor care conţin bifenili cloruraţi.** S-a elaborat o metodă de distrugere a deşeurilor lichide de bifenili cloruraţi prin ardere într-un cuptor rotativ de ciment, la care se ataşează un dispozitiv special. Aparatura funcţionează în mod continuu. Descompunerea deşeurilor este practic cantitativă. Nu s-au observat influenţe negative ecologice sau asupra calităţii cimentului fabricat. Sînt indicate datele experimentale privind parametrii de lucru, punctele de control analitic şi rezultatele analizelor, caracteristicile materialului de plecare şi bilanţul de bifenili cloruraţi în diferite etape de lucru. Se consideră că metoda propusă este eficientă, utilă şi sigură.

LISHAK, P. şi ZEMANOVA, E., Chem. Prům., **40**, nr. 2, febr. 1990, p. 86.

T.A.

**Elemente de construcţie provenite din metalurgia pulberilor folosite în ingineria proceselor.** Fabricarea unor module confecţionate prin metalurgia pulberilor poate fi divizată în etapele presare şi sinterizare, prin aceasta din urmă realizîndu-se legarea metalică a pulberii presate. Elementele de construcţie provenite din metalurgia pulberilor sînt folosite predominant drept componente structurale în industria constructoare de maşini, în electrotehnică şi în electronică. Componente de construcţie din metale sinterizate şi-au găsit aplicaţii şi în ingineria proceselor. După procedeele de fabricare şi materialele folosite în acest scop, în articol sînt descrise pe larg elementele filtrante din metale sinterizate, sub formă de conducte, plăci sau lumînări, de diferite mărimi şi execuţii. Module poroase din metale sinterizate găsesc aplicaţii ca opritoare de flăcări în conducte de gaze, amortizoare de zgomote şi pentru dispersia de gaze în lichide, în procese de uscare şi pentru omogenizarea diverselor materiale. Ca noi aplicaţii trebuie menţionate paturi de reactoare în reactoare catalitice cu pat fix. Sînt cazuri cînd, prin alegerea adecvată a materialului, însuşi patul de reactor poate deveni activ, drept catalizator, ceea ce permite o mai bună reglare a reacţiei: de multe ori se renunţă la acoperirea sau impregnarea materialului-suport.

FISCHER, A. şi ARNHOLD, V., Chem.-Ing.-Tech., **62**, nr. 4, ap. 1990 p. 263.

E.B.

**Materiale polimere în construcţia de aparate chimice.** Actualmente, materialele de construcţie organice au înregistrat un asemenea volum şi un stadiu al tehnicii încît răspund cerinţelor ridicate de industria chimică în măsura în care în trecut ele au fost satisfăcute numai de către materiale metalice costisitoare, emailuri sau electrografit. Prin multiple exemple din practică, autorul prezintă larga paletă de aplicaţii ale materialelor polimere (termoplaste, elastomeri, duroplaste întărite cu fibre, materiale compozite din oţeluri şi duroplaste), descrie aparate care pot fi confecţionate din materiale polimere, prezintă diferite tipuri de deteriorări şi modalităţi de evitare a acestora. Sînt menţionate şi diverse modalităţi de protejare contra coroziunii a unor aparate sau părţi de aparate prin acoperiri cu materiale polimere.

BUSSE, H. şi SCHINDLER, H., Chem.-Ing.-Tech., **62**, nr. 4, apr. 1990, p. 271.

E.B.

**Obţinerea trigliceridelor cu catenă de lungime mijlocie prin rafinare fizică.** Se prezintă dificultăţile întîmpinate la purificarea convenţională a trigliceridelor cu catenă medie (TGM) şi anume la îndepărtarea monogliceridelor cu gust amar. Rezultatele experimentării efectuate în laborator arată că, esterificarea acizilor graşi $C_8-C_{12}$ cu masa moleculară medie de 151,4, cu glicerină, poate conduce la eliminarea aproape completă a monogliceridelor nedorite într-un timp de reacţie rezonabil, fără utilizarea de catalizatori şi deci fără a fi necesară îndepărtarea acestora. În acest scop, reacţia s-a condus timp de circa 12 ore cu ridicarea treptată a temperaturii de la 180 la 210°C şi în vid crescînd de la 40 kPa la 400 Pa. Ultima etapă a reacţiei (de acidulare-deodorizare) se conduce cu barbotare de azot sau $CO_2$. Indepărtarea acizilor graşi nereacţionaţi în acest fel, în loc de tratare cu alcalii, duce la economii de timp şi materiale, iar deodorizarea cu gaz inert, în loc de vapori de apă, permite să se lucreze la peste 200°C fără pericol de hidroliză. Aplicarea rafinării fizice ar permite să se renunţe la centrifugare şi să se evite încălzirile şi răcirile alternative ale produselor reducîndu-se astfel consumul de energie.

HARTMAN, L. şi REIMANN, D., Fat Sci. Technol., **91**, nr. 8, aug. 1989, p. 324.

I.A.

**Enzime imobilizate – cinetică, gradul de acţiune şi aplicare** Biocatalizatorii imobilizaţi reprezintă un principiu tehnologic în industria chimică, în special pentru producţia de alimente şi produse farmaceutice. Se întrevede şi o pătrundere a microorganismelor imobilizate la purificarea apelor reziduale. Cele mai importante procese enzimatice aplicate industrial sînt izomerizarea glucozei la fructoză cu enzima glucozo-izomerază – cu un volum de producţie anuală de circa 6 mil t – şi scindarea penicilinei de către penicilin-acilază – cu un volum de producţie anuală de circa 4000 t. Mai sînt aplicate peste 10 alte procedee într-un tonaj mai mic. Lista de brevete, vastă şi în creştere, deschide perspectiva unor noi procedee. Cele mai importante proprietăţi ale unui biocatalizator sînt cinetica şi gradul de acţiune. Modificări structurale ale biocatalizatorului pot modifica cinetica, iar transportul de masă şi design-ul catalizatorului influenţează gradul de acţiune. Aceste aspecte sînt discutate pe larg în articol. De asemenea sînt arătate diverse perspective pentru folosirea enzimelor imobilizate în practica industrială. Sinteze dirijate, selective şi stereospecifice s-au dovedit flexibile şi eficace mai ales în domeniul transformărilor hidraţilor de carbon, al modificării antibioticelor şi al sintezei peptidelor. Numeroase hidantoine substituite pot fi obţinute în tehnică la preţuri favorabile. Din ele se pot obţine o gamă largă de L- sau D- amino-acizi, cu randamente mari. Din zaharoză, maltoză şi lactoză se pot obţine produse pentru industria alimentară şi chimică. Interesant în lumina tehnologiei de reacţie pare întroducerea unor „Micro-Carrier" poroşi drept suport de enzime, care sînt favorabili la stînjenirea transportului de masă. Reţinerea lor în sistemul de reacţie se poate realiza cu ajutorul unor membrane pentru microfiltrare.

BUCHHOLZ, K., Chem.-Ing.-Tech., **61**, nr. 8, aug. 1989, p. 611.

E.B

**Biodesulfurarea uleiurilor combustibile.** Micoorganisme de colecţie şi microorganisme izolate din mediul natural au fost folosite pentru desulfurarea aerobă şi anaerobă a dibenztiofenului şi uleiurilor grele dezasfaltate. A fost izolată o cultură mixtă de microorganisme capabilă să reducă, în anaerobioză şi în prezenţa hidrogenului, conţinutul de sulf al uleiurilor dezasfaltate cu 33 – 73%, în 12 zile, la o temperatură de 30°C. Aceste rezultate prezintă un interes remarcabil privind desulfurarea microbiologică anterioară combustiei, în scopul reducerii emanaţiilor de dioxid de sulf în mediul ambiant.

PIFFERI, P. G., Riv. dei Comb., **43**, nr. 5, mai 1989, p. 177.

T.S.

**Aspectele actuale ale aprecierii chimico-ecologice a pesticidelor.** Se arată necesitatea şi scopurile aprecierii ecotoxicologice a pesticidelor. Importanţa acestor aspecte este ilustrată şi prin aceea că ponderea lucrărilor respective în costul total al elaborării unui pesticid nou de către firma Bayer a crescut în ultimii ani de la 18,0 la 32,6%. Se descrie în detaliu comportarea reziduurilor de pesticide în plante, sol şi apă cu o serie de date cantitative. Se dă o sinteză a dezvoltării recente a diferitelor tipuri de modelare: fizică, fizico-matematică, hidrogeologică etc., pentru descrierea şi prognozarea comportării chimico-ecologice a pesticidelor.

BEITZ, H., Z. Chem., **29**, nr. 8, aug. 1989, p. 269.

I.A.

**Îmbunătăţirea proprietăţilor de exploatare a camerelor din cauciuc butilic.** S-a cercetat, în laborator şi în cadrul producţiei industriale, influenţa unor adaosuri de cauciuc etilen-propilenic (EPDM) asupra proprietăţilor amestecurilor de cauciuc pe bază de cauciuc butilic, utilizate pentru fabricarea camerelor. S-a determinat efectul cantităţii de

EPDM şi a gradului de nesaturare a acestuia asupra proprietăţilor fizice şi de prelucrare a cauciucurilor destinate confecţionării de camere şi s-a stabilit nivelul optim al conţinutului de EPDM, şi anume 10—12 părţi în greutate la 100 părţi cauciuc cu gradul optim de nesaturare egal 6%. În aceste condiţii se garantează îmbunătăţirea proprietăţilor de exploatare a camerelor fabricate din cauciucul respectiv. Vîscozitatea amestecurilor de cauciuc s-a ajustat şi prin alegerea cantităţii de plastifiant. Sînt indicate proprietăţile celor şase amestecuri de cauciuc cercetate ca şi rezultatele testării camerelor confecţionate din acestea.

CHABOWSKI, Z şi WIKTORSKI, W., Przem Chem., **68**, nr. 8, aug. 1989. p. 353.

T.A.

**Noi agenţi de activare a procesului de reticulare a amesctecurilor de cauciuc aplicate la uzina de anvelope auto „Stomil" din Polonia.** Se prezintă unele rezultate ale cercetărilor privind posibilităţile de înlocuire a preparatelor scumpe şi greu accesibile — oxidul şi stearatul de zinc— , folosite în mod curent ca agenţi de activare a reticulării elastomerilor nesaturaţi, cu produse elaborate şi brevetate în Polonia. Unul din acestea, cu denumirea comercială Gamako Z, este un amestec de oxizi metalici cu un conţinut de peste 50% ZnO şi se obţine prin valorificarea unor deşeuri din industria de metale neferoase şi ca atare este ieftin şi uşor accesibil, iar celălalt — denumit GKS — reprezintă un produs de reacţie al amestecului de oxizi metalici de tip Gamako Z cu deşeuri de acizi graşi şi rezinici. Cercetările la scară de laborator şi în producţie au demonstrat că produsele Gamako Z şi GKS nu afectează calitatea amestecurilor de cauciuc: proprietăţile reologice ale acestora sînt comparative cu ale amestecurilor de calitate II şi III cu conţinut de ZnO. Produsele vulcanizate, cu conţinut de Gamako Z în loc de ZnO, se încadrează în normele tehnice în vigoare. Dezavantajul produsului Gamako Z constă în aceea că este colorat în mod diferit şi ca atare nu poate fi folosit la obţinerea vulcanizatelor deschise la culoare şi transparente.

GAJEWSKI, M. şi KOWALCZYK, A., Przem. Chem., **68**, nr. 8, aug. 1989, p. 350.

T.A.

**Cercetări privind valorificarea unui deşeu format la fabricarea aliajului fier-siliciu, drept material de umplutură pentru amestecuri de cauciuc.** S-au cercetat posibilităţile de valorificare a pulberii de silice cu un conţinut de peste 90% $SiO_2$ (HL-90) ce se formează ca deşeu, în cantitate de circa 10 mii t/an la o uzină siderurgică din Polonia, în procesul de obţinere a aliajului Fe-Si. Din cercetările efectuate, descrise în mod detaliat, a reieşit că deşeul HL-90 poate fi folosit drept material de umplutură pentru amestecuri de cauciuc în locul materialelor folosite în mod curent în acest scop — caolina şi creta precipitată. La înlocuirea cretei precipitate cu HL-90 se obţin avantaje deosebite: mărirea netă a rezistenţei la întindere şi a adeziunii la cordul textil. HL 90 poate fi folosit şi ca adaos în cantităţi mici la amestecuri de cauciuc cu conţinut de negru de fum avînd o influenţă favorabilă asupra rezistenţei anvelopelor confecţionate din acestea. În acelaşi timp rezultă şi avantaje ecologice evidente.

WIKTCRSKI, W., Przem. Chem., **68**, nr. 8, aug. 1989, p. 366.

T.A.

**REVISTA DE CHIMIE**

Nelia Mihăilă (redactor şef), Doina Barbos (redactor de rubrică)

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti, CP 12-202, telefon 37.25.93, telex 10944 ichim-
Administraţia: I.P.A.C. — Bucureşti, str. C. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 38 53 55 sau 37 65 00 int. 148; cont virament 30.14.1.05.01 B.N. Română, filiala sectorului IV. Abonamente comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia, sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

# CENTRUL DE PERFECŢIONARE PROFESIONALĂ, CONSULTANŢĂ ŞI MANAGEMENT PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ŞI PETROCHIMICĂ

**CENTRUL DE PERFECŢIONARE PROFESIONALĂ, CONSULTANŢĂ ŞI MANAGEMENT PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ŞI PETROCHIMICĂ** asigură, prin profilul său complex, servicii pentru pregătirea profesională, studii şi consultanţă de înaltă calitate tuturor celor interesaţi.

Folosind concepte moderne de management şi de pregătire profesională, Centrul de Perfecţionare Profesională, Consultanţă şi Management acţionează, ca:

— Iniţiator al introducerii noului în industria chimică şi petrochimică
— Catalizator al schimbării la toate nivelele
— Factor de punere în valoare, la potenţial maxim a „OMULUI"
— Vector de progres.

Dispunînd de un personal bine instruit, Centrul de Perfecţionare Profesională, Consultanţă şi Management vă poate asigura:

● **PERFECŢIONAREA PREGĂTIRII PROFESIONALE A:**

**Personalului de conducere:**

— directori
— şefi de compartimente de concepţie şi funcţionale
— şefi de secţii, instalaţii, ateliere etc.

**Specialiştilor:**

— ingineri, economişti, jurişti, psihologi, subingineri etc.
— tehnicieni, maiştri, cadre economice cu studii medii
— personal de specialitate ce necesită pregătirea şi atestare PRAM şi ANTIEX

● **CONSULTANŢĂ ÎN MANAGEMENT ŞI PROBLEME TEHNICO-ECONOMICE**

— analize diagnostic
— expertize
— studii şi proiecte de perfecţionare

● **EFECTUAREA DE STUDII, vizînd:**

— promovarea conceptelor şi tehnicilor moderne de management
— modernizarea tehnologiilor şi proceselor tehnologice
— perfecţionarea proceselor şi fluxurilor de producţie
— modernizarea complexă, reprofilarea şi restructurarea unităţilor industriale
— evoluţia structurii socio-profesionale a personalului şi a cerinţelor de perfecţionare şi orientare profesională
— introducerea şi generalizarea metodologiilor şi instrumentarului modern al disciplinelor economice şi psiho-sociologice
— îmbunătăţirea şi implementarea metodelor active, participative, de instruire a adulţilor.

● **ACORDAREA DE ASISTENŢĂ METODOLOGICĂ privind:**

— consultanţă şi management în probleme tehnico-economice
— organizarea şi desfăşurarea pregătirii şi perfecţionării profesionale
— efectuarea de studii de management tehnice, tehnologice, economice etc.

● **COOPERAREA CU INSTITUŢII ŞI ORGANISME NAŢIONALE ŞI INTERNAŢIONALE** ce desfăşoară activităţi similare.

***

Centrul de Perfecţionare Profesională, Consultanţă şi Management promovează introducerea de tehnici şi metode moderne de conducere şi organizează, în colaborare cu factorii interesaţi, forme de pregătire şi perfecţionare profesională adecvate fiecărui caz în parte.

Informaţii detaliate privind structura şi conţinutul cursurilor şi a serviciilor oferite pot fi solicitate la secretariatul centrului.

Adresa noastră este:
Splaiul Independenţei 202 A, Sector 6
77131 Bucureşti — România
Telex 11171
Telefon 37.52.09; 38.20.65/289

# INSTITUTUL DE CERCETĂRI CHIMICE MEDIAŞ

Mediaş — jud. Sibiu — str. Carpaţi nr. 8
Telefon 13601, 13602, 13603
Telex nr. 66227

1991 AUG

**Oferă servicii, licenţe know-how, produse în următoarele domenii:**

- Derivaţi cloruraţi, floruraţi, floroclоruraţi ai hidrocarburilor inferioare, agenţi de propulsare nepoluanţi (freoni).
- Oxidarea şi amonoliza hidrocarburilor inferioare, prelucrarea produselor rezultate (oxidarea propenei la acroleină şi acid acrilic).
- Amine alifatice inferioare, ciclice saturate, aminoalcooli şi produse de prelucrare a acestora.
- Sinteza pe baze piridinice (alfa, beta, gama-picolină, metil-, etil-, vinilpiridină, lutidine etc.)
- Derivaţi cu sulf ai hidrocarburilor alifatice aciclice şi ciclice (mercaptani şi sulfuri).
- Studii de procese catalitice şi catalizator, legate de procesele elaborate.
- Monomeri acrilici, metacrilici şi polifuncţionali pentru procese de reticulare, polimeri şi copolimeri (met) acrilici, acrilovinilici, acrilobutadienici în soluţie, emulsie sau suspensie cu aplicaţii în industria textilă, de pielărie, hîrtie, electrotehnică, prelucrare mase plastice, tratări ape reziduale (floculanţi).
- Adezivi cu priză rapidă, adezivi anaerobi pentru metale, soluţie de impregnare pentru materiale poroase metalice şi nemetalice.
- Computer software pentru studii de inginerie chimică, elaborări de modele matematice, optimizări, dimensionări de aparatură chimică, simulări de utilaje şi procese chimice.
- Elaborarea de studii şi tehnologii de denocivizare a apelor reziduale industriale (chimic şi biologic).
- Realizează prin producţia de mic tonaj, adezivi anaerobi, adezivi cianacetici, pentru industria construcţiilor de maşini şi electrotehnică.
- Catalizatori pentru gaz protector, amine aromatice, alchiletanolamine.
- Realizează pe instalaţiile proprii din dotare experimentări la faza pilot a proceselor din domeniul de activitate şi lucrări de inginerie.

# CHEMICAL RESEARCH INSTITUTE MEDIAŞ

Mediaş — jud. Sibiu — str. Carpaţi nr. 8
Telefon 13601, 13602, 13603
Telex nr. 66227

**Offers**

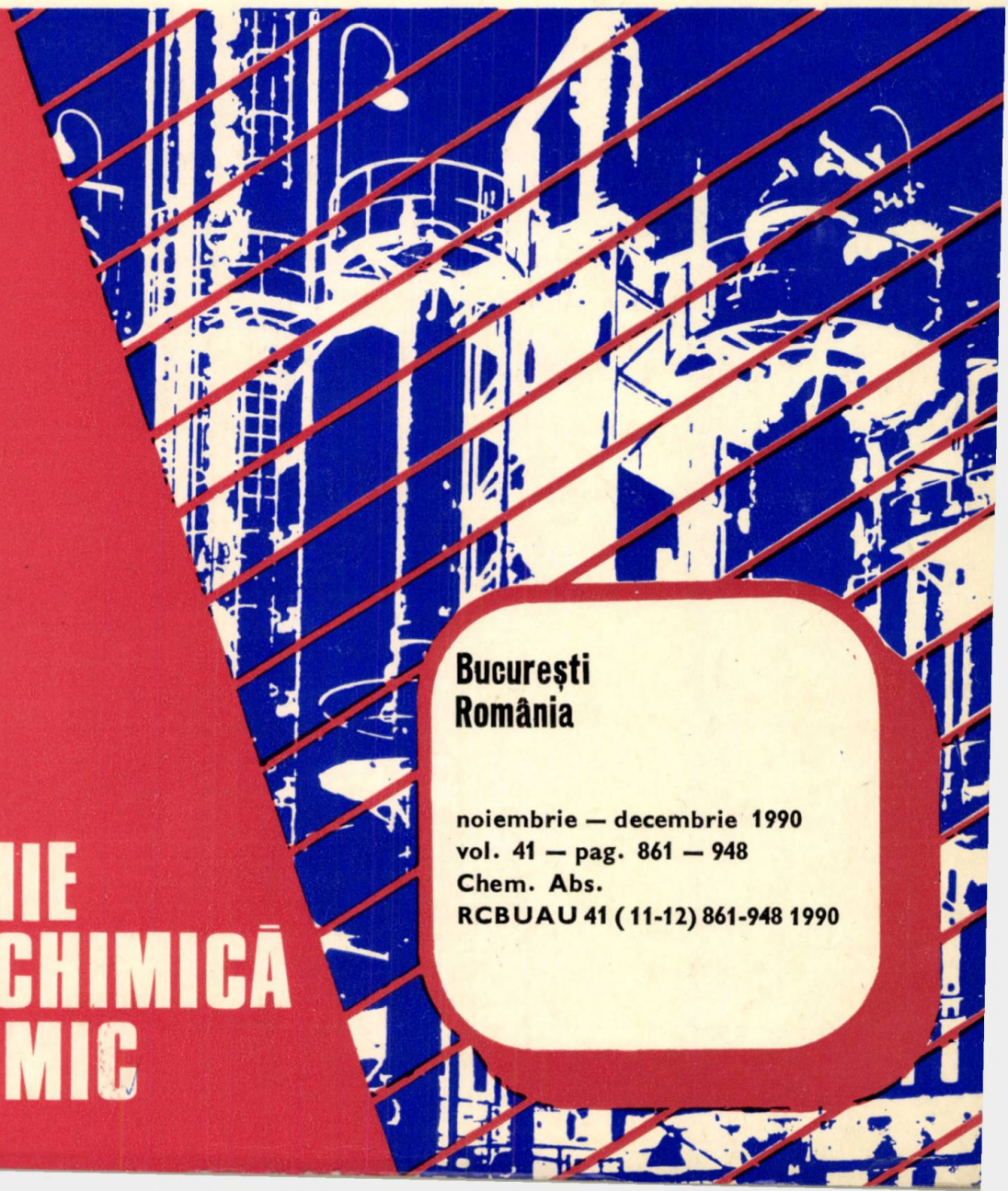
**services, know-how licences and products, in the following domains:**

- Chlorinated, fluorinated, fluorochlorinated derivates of the inferior hydrocarbons, non-pollution propulsion agents (freons).
- The oxidation and aminolysis of inferior hydrocarbons, the processing of the resulting products (the propene oxidation to acroleine and acrylic acid).
- The inferior aliphatic amines, cyclic saturated, amino-alcohols and products of their chemical processing.
- Synthesis on pyridinic basis (alpha, beta, gamma-picoline, methyl- ethyl-, vinylpiridine, lutidine etc.).
- Sulphur derivates of aliphatic cyclic and non cyclic hydrocarbons (mercaptans and sulphides).
- The catalytic processes and catalyst studies in connection with the elaborated processes.
- The acrylic, methacrylic and polyfunctional monomers for reticular processes, acrylic, vinyl-acrylic, acrylo-butadiene polymers and co-polymers in solution, emulsion and suspension, having applications in textile, leather, electrical engineering industry, plastics processing, residual waters treatment (flocculants).
- The rapid setting adhezive, anaerobic adhezive for metals, impregnation solution for metallic and non-metallic porous materials.
- Software computer for chemical engineering studies, mathematical models elaborations, optimizations, chemical apparatus dimensions, chemical processes and equipment simulations.
- Studies and technologies elaborations for industrial rezidual waters neutralization (chemical and biological).
- Produces anaerobic adhesives, cyan-acetic adhesives for electrical engineering and machine engineering industry.
- Catalysts for gas protector, aromatic amines, alkylethanolamine.
- Produces on its own installations, experiments at pilot-phase, and engineering works.

E 1446

11-12 • 90

# REVISTA DE CHIMIE



București
România

## CHIMIE
## PETROCHIMIE
## INGINERIE CHIMICĂ
## UTILAJ CHIMIC

noiembrie — decembrie 1990
vol. 41 — pag. 861 — 948
Chem. Abs.
RCBUAU 41 (11-12) 861-948 1990

# CENTRUL DE PERFECŢIONARE PROFESIONALĂ, CONSULTANŢĂ ŞI MANAGEMENT PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ŞI PETROCHIMICĂ

**CENTRUL DE PERFECŢIONARE PROFESIONALĂ, CONSULTANŢĂ ŞI MANAGEMENT PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ŞI PETROCHIMICĂ** asigură, prin profilul său complex, servicii pentru pregătirea profesională, studii şi consultanţă de înaltă calitate tuturor celor interesaţi.

Folosind concepte moderne de management şi de pregătire profesională, Centrul de Perfecţionare Profesională, Consultanţă şi Management acţionează, ca:

— Iniţiator al introducerii noului în industria chimică şi petrochimică
— Catalizator al schimbării la toate nivelele
— Factor de punere în valoare, la potenţial maxim a „OMULUI"
— Vector de progres.

Dispunînd de un personal bine instruit, Centrul de Perfecţionare Profesională, Consultanţă şi Management vă poate asigura:

● **PERFECŢIONAREA PREGĂTIRII PROFESIONALE A:**

**Personalului de conducere:**

— directori
— şefi de compartimente de concepţie şi funcţionale
— şefi de secţii, instalaţii, ateliere etc.

**Specialiştilor:**

— ingineri, economişti, jurişti, psihologi, subingineri etc.
— tehnicieni, maiştri, cadre economice cu studii medii
— personal de specialitate ce necesită pregătirea şi atestare PRAM şi ANTIEX

● **CONSULTANŢĂ ÎN MANAGEMENT ŞI PROBLEME TEHNICO-ECONOMICE**

— analize diagnostic
— expertize
— studii şi proiecte de perfecţionare

● **EFECTUAREA DE STUDII, vizînd:**

— promovarea conceptelor şi tehnicilor moderne de management
— modernizarea tehnologiilor şi proceselor tehnologice
— perfecţionarea proceselor şi fluxurilor de producţie
— modernizarea complexă, reprofilarea şi restructurarea unităţilor industriale
— evoluţia structurii socio-profesionale a personalului şi a cerinţelor de perfecţionare şi orientare profesională
— introducerea şi generalizarea metodologiilor şi instrumentarului modern al disciplinelor economice şi psiho-sociologice
— îmbunătăţirea şi implementarea metodelor active, participative, de instruire a adulţilor.

● **ACORDAREA DE ASISTENŢĂ METODOLOGICĂ privind:**

— consultanţă şi management în probleme tehnico-economice
— organizarea şi desfăşurarea pregătirii şi perfecţionării profesionale
— efectuarea de studii de management tehnice, tehnologice, economice etc.

● **COOPERAREA CU INSTITUŢII ŞI ORGANISME NAŢIONALE ŞI INTERNAŢIONALE** ce desfăşoară activităţi similare.

***

Centrul de Perfecţionare Profesională, Consultanţă şi Management promovează introducerea de tehnici şi metode moderne de conducere şi organizează, în colaborare cu factorii interesaţi, forme de pregătire şi perfecţionare profesională adecvate fiecărui caz în parte.

Informaţii detaliate privind structura şi conţinutul cursurilor şi a serviciilor oferite pot fi solicitate la secretariatul centrului.

Adresa noastră este:
Splaiul Independenţei 202 A, Sector 6
77131 Bucureşti — România
Telex 11171
Telefon 37.52.09;38.20.65/289

# REVISTA DE CHIMIE

**Bucureşti • România**

nov. — dec.
vol. 41, pag. 861 — 948
Chem. Abs.:
RCBUAU 41 (11-12) 861-948 (1990)

# 11-12


ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR


R. OLINESCU

**Chemiluminescenţa, fenomen şi tehnică** 865

D. GEANĂ şi V. FEROIU

**Metodă şi program de calcul al proprietăţilor de transport a fluide pure şi amestecuri de fluide** 872

T. ŞIMANDAN şi R. VLĂDEA

**Reacţii în cataliza cu transfer interfazic. II. Sisteme gaz-solid şi gaz-lichid-solid** 877

G. NEDELCU şi I. V. NICOLESCU

**Oxidehidrogenarea *n*-butenelor la butadienă pe catalizatori de ferită de magneziu. I. Activitatea catalitică a sistemului $MgO \cdot nFe_2O_3$ în funcţie de compoziţia chimică** 881

I. STANCIU, L. PAPAHAGI, R. AVRAM, C. CRISTESCU, I. DUŢĂ şi D. SAVU

**Aspecte privind sulfoxidarea n-alcanilor** 885

E. PINCOVSCHI şi E. I. SĂLCIANU

**Echilibrul chimic în procesele de reducere a dioxidului de sulf. III. Reducerea dioxidului de sulf cu oxid de carbon. Influenţa concentraţiei iniţiale a dioxidului de sulf** 889

L. STOICA şi L. MAGYAR

**Aspecte ale cineticii flotaţiei ionice şi iono-moleculare. I. Flotaţia Cu(II) cu colectori anionici** 893

V. V. JINESCU şi M. PĂUNESCU

**Etanşeitatea asamblărilor cu flanşe** 898

G. D. PASAT

**Încărcarea hidrodinamică a amenajărilor interioare. III. Verificarea modelelor de încărcare-rezemare din şicanele radiale** 904

A. PAVEL şi C. STRĂTULĂ

**Avarierea unui rezervor tehnologic de mare capacitate (10 000 m³) în circumstanţe de exploatare industrială. I.** 907

M. SITEAVU, M. BABĂU şi D. GRIGORESCU

**Influenţa bachelitelor asupra metalelor şi acoperirilor metalice din componenţa aparatajului electric** 916

SCURTE COMUNICĂRI

I. SIMINICEANU

**Contribuţii la optimizarea procesului de sinteză a ureei** 923

ICSU—CODATA 925

**Biotehnologie 928 • Documentare 939 • Noutăţi pe meridiane 931 • Recenzii 864, 871, 876, 903 • Cronică 897, 922**

# CONTENTS


R. OLINESCU

**Chemiluminescence, Phenomenon and Method** 865

D. GEANĂ, V. FEROIU

**Method and Programme of Calculation of Transportation Properties for Pure Fluids and Fluid Mixtures** 872

T. ŞIMĂNDAN, R. VLĂDEA

**Reactions in Interphase Transfer Catalysis II. Gas-Solid and Gas-Liquid-Solid Systems** 877

C. NEDELCU, I. V. NICOLESCU

**n-Butene Oxyhydrogenation to Butadiene on Magnesium Ferrite Catalysts. I. Catalytic Activity of $MgO \cdot nFe_2O_3$ System According to Chemical Composition** 881

I. STANCIU, L. PAPAHAGI, R. AVRAM, C. CRISTESCU, I. DUŢĂ, D. SAVU

**Aspects Regarding n-Alkane Sulphoxidation** 885

E. PINCOVSCHI, E. I. SĂLCIANU

**Chemical Equilibrium in Sulphur Dioxide Reduction Processes. III. Sulphur Dioxide Reduction with Carbon Oxide. Influence of initial Concentration of Sulphur Dioxide** 889

L. STOICA, L. MAGYAR

**Aspects of Ionic and Ion-Molecular Kinetics. I. Flotation of Cu(II) with Anion Collectors** 893

V. V. JINESCU, M. PĂUNESCU

**Tightness of Adjustements with Flanges** 898

G. B. PĂSAT

**Hydrodynamic Loading of Inner Equipment II. Control of Loading-Suspending Models in Radial Septums** 904

A. PAVEL, C. STRATULĂ

**Damaging of High Capacity (10,000m³) Container Under Industrial Operation Conditions. I.** 907

M. SITEAVU, M. BABĂU, D. GRIGORESCU

**Influence of Bakelites on Metals and Metal Coatings in Electric Apparrata** 916

BRIEF REPORTS

I. SIMINICEANU

**Contributions to Urea Synthesis Optimization Process** 923



The persons interested in getting in touch with the authors are invited to addres to
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucure ti, C.P. 12—202, România.


# СОДЕРЖАНИЕ


Р. ОЛИНЕСКУ

**Хемилюминесценция, явление и техника** 865

Д. ДЖАНЗ, В, ФЕРОЮ

**Метод и программа расчета транспортных свойств жидкостей и жидких смесей** 872

Т. ШИМАНДАН, Р. ВЛЭДЯ

**Реакции в катализе с межфразным переносом. II. Системы газ-твердое тело и газ-жидкость-твердое тело** 877

Г. НЕДЕЛКУ И. В. НИКОЛЕСКУ

**Оксидегидрирование н-бутенов до бутадиена на магнии ферритном катализаторе. I. Каталитическая активность системы $MgO \cdot nFe_2O_3$ в зависимости от химического состава.** 881

И. СТАНЧЮ, Л. ПАПАХАДЖИ, К. КРИСТЕСКУ, И. ДУЦЭ, Д. САВУ

**Аспекты сульфоксигации — алканов** 885

Е. ПИНКОВСКИ, Е. И. СЭЛЧАНУ

**Химическое равновесие в процессах восстановления двуокиси серы. III. Восстановление двуокиси серы угарным газом. Влияние начальной концентрации двуокиси серы** 889

Л. СТОИКА, Л. МАГИАР

**Аспекты кинетики ионной и ионно-молекулярной флотации. I Флотация Cu (II) с анионными коллекторами** 893

В. ЖИНЕСКУ, М. ПЭУНЕСКУ

**Герметичность фланцевых соединении** 898

Г. Д. ПЭСАТ

**Гидродинамическая загрузка внутреннчх устройств. III. Проверка моделей загрузки-подпирания в радиальных перегородках** 904

Д. ПАВЕЛ, К. СТРЭТУЛЭ

**Авария вместительного технологического резервуара (10.000 м³) в обстоятельствах промышленной эксплуатации. I.** 907

М. СИТЕАВУ, М. БАБЭУ, Д. ГРИГОРЕСКУ

**Влияние бакелитов на металлы и металлические покрытия в строении электроаппаратуры** 916

КОРОТКИЕ СООЩЕНИЯ

И. СИМИНИЧЕАНУ

**Вклад в оптимизацию процесса синтеза мочевины** 923



Желающие вступить в переписку с авторам могут обращаться по следующему адресу:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureş i, C.P. 12—202, România.

# INHALT


R. OLINESCU

**Chemoluminiszenz, Vorgang und Technik** 865

D. GEANĂ, V. FEROIU

**Methode und Programm zur Bestimmung der Transporteigenschaften für reine Flüssigkeiten und für Flüssigkeitsgemische** 872

T. ŞIMANDAN, R. VLĂDEA

**Reaktionen bei der Katalyse mit Phasenübertragung. II. Gas-Feststoff und Gas-Flüssigkeit-Feststoff-Systeme** 877

C. NEDELCU, I. V. NICOLESCU

**Oxidehydrierung der n-Butene zu Butadien auf Magnesiumferritkatalysatoren. I. Katalytische Tätigkeit des Systems $MgO.nFe_2O_3$ im Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung** 881

I. STANCIU, L. PAPAHAGI, R. AVRAM, C. CRISTESCU, I. DUŢĂ, D. SAVU

**Aspekte betreffend die Schvefeloxidierung der n-Alkene** 885

E. PINCOVSCHI, E. I. SĂLCIANU

**Das chemische Gleichgewicht in den Reduktionsprozessen des Schvefeloxids III Reduktion des Schvefeldioxids mit Kohlen stoffoxid. Einfluss der Anfangskonzentration des Schwefeldioxids** 889

L. STOICA, L. MAGYAR

**Ansichten der Ion- und Ion-molekulären Aufschwemmung. Aufschwemmung CU (II) mit anionischen Kolektoren** 893

V. V. JINESCU, M. PĂUNESCU

**Dichtigkeit der Flanschaufstellungen** 898

G. B. PĂSAT

**Hydrodynamische Belastung der inneren Ausstattung. III. Prüfung der Modelle für Belastung-Stutz in den Radialprallen** 904

A. PAVEL, C. STRATULĂ

**Beschädigung eines technologischen Großtanks (10.000 $m^3$) unter Umständen des Industriebetriebs. I.** 907

M. SITEAVU, M. BABĂU, D. GRIGORESCU

**Einfluss der Bakelittypen auf Metalle und Metallabdeckungen als Bestandteile der elektrischen Apparatur** 916

KURZBERICHTE

I. SIMINICEANU

**Beiträge zur Optimierung des Syntheseprozesses des Harnstoffs** 923



Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 12—202, România.


# SOMMAIRE


R. OLINESCU

**Chimiluminescence, phénomène et technique** 865

D. GEANĂ, V. FEROIU

**Méthode et programme de calcul des propriétés de transport aux fluides pures et mélanges de fluides** 872

T. ŞIMANDAN, R. VLĂDEA

**Réactions dans la cytalyse à transfert interphasique. II. Systèmes gaz solide et gaz-liquide-solide** 877

C. NEDELCU, I. V. NICOLESCU

**Oxydéhydrogénation des n-butènes à butadiène sur catalyseurs de ferrite de magnésium. I. Activité catalytique du système $MgO \cdot nFe_2O_3$ en fonction de la composition chimique** 881

I. STANCIU, L. PAPAHAGI, R. AVRAM, C. CRISTESCU, I. DUŢĂ, D. SAVU

**Aspects concernant la sulfoxydation des n-alcanes** 885

E. PINCOVSCHI, E. I. SĂLCIANU

**Equilibre chimique aux processus de réduction du dioxyde de soufre. III. Réduction du dioxyde de soufre à oxyde de carbone. Influence de la concentration initiale du dioxyde de soufre** 889

L. STOICA, L. MAGYAR

**Aspects de la cinétique de la flottation ionique et ion-moléculaire. I. Flottation du Cu(II) à colecteurs anioniques** 893

V. V. JINESCU, M. PĂUNESCU

**Etanchéité des joints à brides** 898

G. B. PĂSAT

**Chargement hydrodinamique des aménagements intérieurs. III. Vérifications des modèles de chargement-adossement des chicanes radiales** 904

A. PAVEL, C. STRATULĂ

**Avarie d'un réservoir technologique de grande capacité (10.000 $m^3$) dans des circonstances d'exploitation industrielle. I.** 907

M. SITEAVU, M. BABĂU, D. GRIGORESCU

**Influence des bakélites sur les métaux et les recouvrements métalliques de la composition de l'appareillage électrique** 916

BRÈVES COMMUNICATIONS

I. SIMINICEANU

**Contribution à l'optimisation du processus de synthèse de l'urée** 923



Les personnes désirant se mettre en contact avec le auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, Calea Plevnei, nr. 139, Bucureşti, C.P. 12—202, România.

# recenzii

x x x Engineering Polymers, **Ingineria polimerilor.** Editor R. W. Dyson, Blackie, Glasgow și Londra, Publicată în USA de Chapman și Hall, New York, 1990.

Monografia cu titlul menționat mai sus oferă cunoștințe generale despre polimerii care în ultimii ani au căpătat un larg interes. Construită în 7 capitole ea a fost redactată de un colectiv de autori de la „London School of Polymer Technology": M. S. Alger, R. W. Dyson, J. D. Fox, K. S. Lee, R. G. Pearson, S. V. Wolfe. „Engineering polymers" sînt materiale polimere create și produse la nivel industrial în vederea satisfacerii unor necesități ale industriei de automobile, transport, electrotehnică și electronică, ambalaje, construcții, sport. Conținutul lucrării nu se adresează experților în domeniu. El constituie o introducere în subiect demn de a fi consultat de studenți și de specialiști din cercetare, industrie, comerț care doresc să se informeze despre aspectele diverse ale unor noi materiale în plin progres.

Capitolul 1 „Termoplastic composites" analizează modul de obținere de noi materiale prin utilizarea împreună cu polimerii uzuali a unor fibre, umpluturi minerale sau alți polimeri. Se analizează pentru fiecare caz în parte modul în care produsul adăugat suplimentar mărește performanțele polimerilor, modul în care se poate mări aderența între cele două faze sau compatibilitatea, în cazul amestecurilor de polimeri. O interesantă concluzie este aceea că la sfîrșitul anului 1990 jumătate din polimerii de interes ingineresc vor fi amestecuri.

Capitolul 2 „Performances of rubber at high temperatures" analizează rezistența termică a diferitelor categorii de elastomeri în funcție de structura lor chimică. Se prezintă de asemenea modul în care performanțele elastomerilor pot fi modificate printr-o selectare judicioasă a ingredienților utilizați la prelucrare: agenți de vulcanizare, antioxidanți, umpluturi, plastifianți și chiar de forma și dimensiunile articolelor produse spre utilizare.

În capitolul „Thermoplastic elastomers" se prezintă avantajul utilizării unor astfel de produse. Sînt analizate proprietățile elastomerilor termoplastici stirenici, poliesterici, poliuretanici, poliamidici, poliolefinici.

Capitolul „Polymers foams" (cap. 4) începe cu prezentarea sumară a modului de spumare, a structurii celulelor, spumelor și a interdependenței structură-proprietăți. Tipurile de polimeri luate în analiză sînt poliuretani, polistiren, rășini ureo-formaldehidice, policlorură de vinil.

Capitolul 5 „Long fibre reinforced thermoset composites" analizează aceste compozite obținute din fibre care au ca agent de ranforsare rășini de tip poliesteri, epoxizi, esteri vinilici, fenolice și poliuretanice. Se prezintă fiecare tip de rășină, tipurile principale de fibre precum și modul de fabricare și performanțele materialelor obținute.

Următorul capitol „Co-extruded films and containers" oferă informații referitoare la un proces de obținere de filme și recipienți multicomponenți utilizati în mare parte în domeniul ambalajelor. Se analizează rațiunile tehnologice ce au fundamentat tehnologii deosebit de complexe în ceea ce privește materialele și utilajele, modurile de a obține filme sau recipienți multicomponenți, materialele necesare, unele probleme caracteristice utilajelor recomandate scopului propus.

Ultimul capitol „Polymers in telecomunications and power transmission" debutează cu o prezentare a evoluției tehnologiilor și a cerințelor materialelor necesare scopului discutat. Se prezintă succint proprietățile pe care trebuie să le posede polimerii utilizați ca izolatori, pentru cabluri de telecomunicații sau de înaltă tensiune. Se analizează de asemenea performanțele polimerilor care ar putea fi utilizați în realizarea cablurilor din fibre optice și în optoelectronică.

Așa cum s-a arătat la început cartea recenzată se adresează celor care doresc să primească informații introductive în domeniile amintite. Fiecare capitol cuprinde referiri bibliografice recente care pot permite cititorului lărgirea domeniului de informație.

Dan Donescu

RADU OLINESCU

# Chemiluminescența, fenomen și tehnică

C.Z: 661.14

*Fenomenele luminescente [bio- şi chemiluminescența] au fost studiate intensiv abia în ultimul deceniu. De aceea, aplicațiile acestor fenomene sînt la început, impunîndu-se mai ales ca tehnici analitice. Sensibilitatea măsurătorilor depăşeşte uneori $10^{-15}$, domeniul curent analitic situîndu-se între $10^{-7}$—$10^{-12}$, la care se mai adaugă şi alte avantaje ca : rapiditatea măsurătorilor (minute), eşantioane de cîteva miligrame şi o aparatură nu excesiv de scumpă. La acestea se mai pot adăuga capacitatea acestor tehnici de adaptare la cerințele automatizării proceselor tehnologice, monitorizarea introducerii continue a unor reactivi sau materii prime, şi controlul unor contaminați.*

*The luminescent phenomena (bio-and chemiluminescence) were thoroughly studied only in the past decade. That is why the applications of these phenomena are only at their commencement, analytical methods being especially necessary. The sensitivity of the measurements is sometimes over $10^{-15}$, the current analytical range being $10^{-7}$—$10^{-12}$, to which other advantages are added, as for instance : rapidity of measurements (minutes), samples of a few milligrams and not a very costly equipment. These techniques are adaptable to the demands of the automation of the technological processes, the continuous feeding of reactants and raw materials may be monitored and the contaminants may be controlled.*

*Явления био и хемилюминесценции были интенсивно изучены едва в последнем десятилетии. Поэтому приложения этих явлении являются еще в начале, проявляясь главным образом как аналитические техники. Чувствительность измерений превышает иногда $10^{-15}$, область аналитического тока располагается между $10^{-7}$—$10^{-12}$, при которым еще проявляются и другие преимущества как: быстрота измерений (минуты), образцы нескольких миллиграмм и не слишком дорогая аппратура. К этим можно прибавить способность приспособления этих техник к требованиям автоматизации технологических процессов, мониторизации постоянной подачи некоторых реактивов или исходных продуктов и контроль загрязнении.*

Chemiluminescența şi derivata ei, bioluminescența sînt fenomene de origine fizico-chimică, ce au loc continuu în natură, în mediul ambiant sau chiar în interiorul organismelor. Deşi bioluminescența a fost utilizată sporadic pentru iluminat sau comunicat, de abia în ultimii zece ani, fenomenele luminescente sînt studiate intensiv. De aceea, aplicațiile acestor fenomene sînt la început, impunîndu-se mai ales ca tehnici analitice. Sensibilitatea măsurătorilor depăşeşte uneori $10^{-15}$g, domeniul curent analitic situîndu-se între $10^{-7}$ — $10^{-12}$g, la care se mai adaugă o mare rapiditate în execuție (1—15 min), eşantioane de cîteva miligrame şi o aparatură nu excesiv de scumpă constituie avantajele tehnicilor bazate pe chemiluminescență. La acestea se mai adaugă capacitatea acestor tehnici de a se adapta la cerințele automatizării proceselor tehnologice, monitorizarea introducerii continue a unor reactivi, materii prime sau controlul unor contaminanți. Tehnicile bazate pe chemiluminescență pot fi aplicate la măsurători ale biomasei şi ale contaminării bacteriene a alimentelor, în toxicologie şi poluare chimică, în cazul efectelor radiațiilor ionizante şi mai ales în medicină.

Bio- şi chemiluminescența provin din reacții exergonice, pe care natura a reuşit să le folosească în scop de semnalizare, comunicare sau de apărare şi ucidere la scară celulară. Randamentul extraordinar de eficient al emisiunilor luminescente, continua reînoire a substraturilor prin activitatea metabolică constituie obiective de intensă cercetare în scopul reproducerii lor pe cale tehnică, al utilizării energiei în forme cît mai eficiente, sau al introducerii potențialului analitic în cît mai multe domenii.

Fenomenele luminescente cuprind o gamă foarte largă de manifestări naturale, vizibile şi invizibile

Dr. chim. RADU OLINESCU, Spitalul Clinic — Fundeni.

ochiului omenesc, cu mijloace de formare variate. Fenomenele luminescente produse de licurici, alge, mușchiul de pe scoarța copacilor au fost cunoscute și utilizate din cele mai vechi timpuri. Cu toate acestea, explicația științifică a acestor fenomene a fost demonstrată abia în urmă cu 15 ani, iar aplicațiile medicale, analitice și industriale au fost elaborate în urmă cu aproximativ 10 ani.

## Mecanisme fizice de producere a luminescenței

Din punct de vedere fizic, există același mecanism de producere a fluorescenței chininei, a chemiluminescenței leucocitelor fagocitante, a laserului cu coloranți și a bioluminescenței emise de licurici [1—5]. Acest mecanism fizic constă în excitarea electronilor din atomii și moleculele unor substanțe și eliberarea energiei absorbite sub formă de lumină. Căile de producere a acestei excitații electronice constituie criteriul de diferențiere, care nu este totdeauna ușor de demonstrat. Astfel, se știe că la temperatura camerei majoritatea moleculelor se află la cel mai inferior nivel oscilatoriu al stării electronice fundamentale, $S_0$, (fig. 1). Absorbția de către moleculă a unei cuante de energie va produce trecerea unui electron pe unul din nivelele oscilatorii ale unei stări excitate superioare, $S_1$ sau $S_2$. La majoritatea substanțelor, are loc un proces de dezactivare, datorită ciocnirilor cu molecule înconjurătoare și electronii excitați trec pe nivelul fundamental, $S_0$, fără emisie de lumină. La unele substanțe (chinina, fluoresceina), electronul excitat trece de la nivelul excitat, singlet, $S_1$, la un subnivel al stării fundamentale și produce o emisiune de lumină, *fluorescența*. La alte substanțe, apar subnivele de excitație, triplet, care permit menținerea stării de excitație și emisiune un timp mai îndelungat, $10^{-3}$ s, caracteristică a *fosforescenței*. Chemiluminescența aparține aceleiași familii de fenomene folosind acest mecanism fizic, doar că excitația se face prin reacții chimice. O descriere mai detaliată a acestui mecanism fizic și chimic a fost prezentată relativ recent [3].

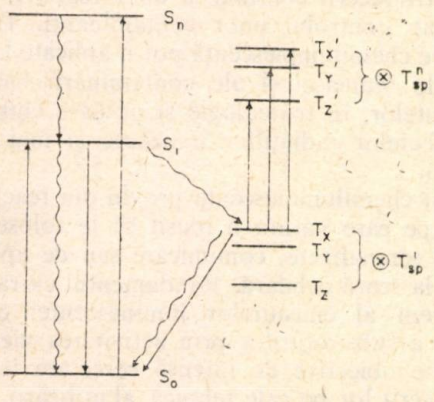



Fig. 1. Mecanismul fizic al producerii fenomenelor luminescente:

$S_0$ — starea electronică fundamentală a moleculei; $S_1$, $S_n$ — stări excitate electronic, singlet; $T_{x,y,z}$ — nivele de excitație electronică triplet, cu nivel energetic mai jos decît stările singlet.

Excitația unor substanțe și emisiunea de lumină mai pot fi efectuate prin energie termică *(termoluminescența)*, cîmpuri electromagnetice intense *(electroluminescența)* sau radiații ionizante *(radioluminescența)*.

Sensibilitatea mare a metodelor bazate pe luminescență derivă de la faptul că intensitatea luminii emise este proporțională cu densitatea populației de molecule aflate în starea de excitație triplet. De altfel, în domeniul $10^{-8}$ — $10^{-12}$g, fizicienii utilizează termenul de populație de molecule în loc de concentrație. În funcție de sensibilitatea aparaturii de măsură se poate măsura și o cuantă emisă (single photon counting).

## Mecanisme chimice de producere a chemiluminescenței

Încă din secolul al XVII-lea, fizicianul Robert Boyle a arătat că fenomenele luminescente depind de prezența oxigenului. De abia la începutul anilor '70 a fost demonstrată activarea $O_2$, ce are loc datorită structurii electronice deosebite a acestui element. Cei 16 electroni ai atomului de oxigen sînt aranjați conform configurației $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$, dar cu unele „lipsuri" în completarea orbitalilor 2 *p*. Această structură determină ca oxigenul să se găsească într-o stare triplet, notată $^3O_2$, și să posede unele proprietăți de radical liber [3], dar cu reactivitate chimică mică.

În cazul unor reacții chimice deosebite, exergonice (descompunere de peroxizi, ozonide), descărcări electrice, molecula de oxigen trece într-o stare de excitație singlet, $^1O_2$. În această stare, care poate dura pînă la 45 min, cei doi electroni impari au spin opus și moment unghiular identic. Benzi de absorbție ale $^1O_2$ au fost detectate și în atmosferă și sînt situate la 629, 577 și 477 nm [6]. Reactivitatea $^1O_2$ este asemănătoare etilenei, atacînd mai ales compuși aromatici cu densitate electronică mare, deoarece va tinde să-și completeze nivelul liber $2_p$*.

Chemiluminescența (CL) este deci un fenomen natural sau provocat, în care absorbția produsă pe cale chimică determină formarea unor molecule excitate (notate cu un asterisc în dreapta sus), ca apoi energia să fie eliberată conform mecanismului fizic descris. Conform binecunoscutei legi a lui Planck, după care $E = h\nu$, $E$ reprezintă diferența de energie dintre nivelele stării electronice fundamentale și cele excitate, în special singlet. Dacă energia dezvoltată printr-o reacție chimică este mai mică decît această diferență de energie, $E$, produsul rezultat nu va fi într-o stare excitată și nu va emite CL. Numai în puține reacții chimice se poate produce o cantitate de energie suficient de mare pentru emisiunea chemiluminescentă. Deci reacțiile chimice producătoare de CL sau bioluminescență (BL) se pot schematiza astfel:

$$A + B \longrightarrow C^* \longrightarrow C + h\nu \text{ (CL)} \qquad (1)$$

în care, două substanțe $A$ și $B$ reacționează pentru a forma intermediar un produs în stare excitată,

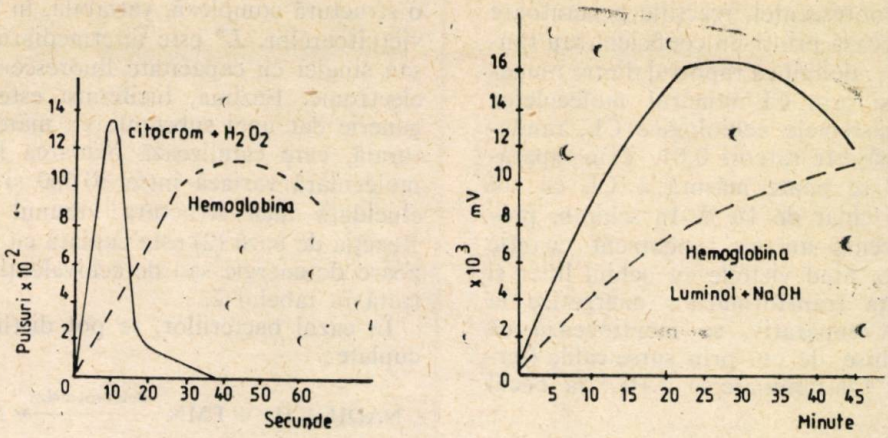



Fig. 2. Curbele cinetice ale chemiluminescenţei produse prin reacţiile hemoproteinelor cu $H_2O_2$; *A* — citocrom *c* şi hemoglobină; *B* — hemoglobină — luminol — $H_2O_2$ (— — —) şi hemoglobină — Pb $Cl_2$ (———)

$C$[1], ca apoi acesta să treacă în acelaşi produs dezexcitat sau în altul $D$, energia chimică iniţială fiind eliberată ca lumină cu energia $h\nu$.

Emisia CL sau BL este totdeauna în partea vizibilă a spectrului.

O altă trăsătură a emisiunilor luminescente este durata fenomenului. Spre deosebire de fluorescenţă, în care durata emisiei este de un „flash" de $10^{-8}$ s, viaţa unei emisii CL poate varia, de la fracţiuni de secunde, la o oră. Forma şi durata variabilă a emisiunilor CL sînt ilustrate în cîteva exemple din figura 2.

Deşi intensitatea CL a fost măsurată diferit (pulsuri sau mV), alura curbelor cinetice variază în funcţie de natura hemoproteinei şi a celorlalte componente pe lîngă $H_2O_2$, care rămîne iniţiatorul reacţiei. Prezenţa celorlalte componente poate prelungi emisia CL de la un minut la o oră, subliniind posibilităţile de modulare a acestui fenomen. În BL sau în emisiunea CL produsă de leucocite aflate în stare fagocitantă, emisiunea luminescentă poate dura mai mult de o jumătate de oră datorită unor reacţii chimice cuplate, care asigură o furnizare continuă de substrat. În aceste cazuri, deşi emisia de lumină provine dintr-o reacţie exergonică cu dezvoltare mare de energie (aproximativ 50 kcal), aceasta nu dăunează structurilor intracelulare organizate. În multe cazuri, CL dezvoltată este de mică sau ultra slabă intensitate, şi, în plus, toate celulele sînt dotate cu sisteme enzimatice protectoare, de tip superoxid dismutază.

O trăsătură caracteristică chemiluminescenţei constă în faptul că în majoritatea reacţiilor implicate în acest fenomen, intermediarul $C^*$ este oxigenul în stare singlet, $^1O_2$, sau că reactantul $B$ din relaţia (1) este un peroxid de forma ROO', mai ales $H_2O_2$. Numărul reacţiilor în care se formează $^1O_2$ creşte pe măsura perfecţionării aparaturii de înregistrare, şi numai o parte din acestea produc şi o CL. Deoarece pentru a produce un foton este necesară o energie de aproximativ 200 kJ (în funcţie de lungimea de undă), majoritatea reacţiilor cu dezvoltare de CL sînt de tip oxidativ. În tabelul 1 sînt prezentate o parte din reacţiile care generează CL din sfera biochimiei. Se observă că, pe lîngă reacţii enzimatice ce au loc „in vitro" permiţînd studierea unor funcţii biologice, apar şi fenomene CL ce au fost măsurate în omogenate de organe, celule izolate viabile sau chiar în animale vii. Cercetătorii americani de la Institutul Rockefeler din New York au construit un aparat pentru înregistrarea CL la animale aflate în stare de narcoză, şi al căror organ studiat (ficat, creier) era perfuzat cu un amestec nutritiv ce conţinea şi un peroxid. Fără peroxid, datorită activităţii metabolice, se înregistrează o CL de 7—12 pulsuri/s/cm² cuprinzînd 7—12.10³ fotoni/s/cm² [7]. Dacă se administrează peroxid în concentraţie de 50—100 μmoli, CL va creşte de 30 de ori, indicînd, astfel, buna funcţionare a organului respectiv.

**Tabelul 1**

SISTEME BIOCHIMICE ÎN CARE APARE CL DATORITĂ IMPLICĂRII $^1O_2$

| Sistemul | Funcţia implicată |
|---|---|
| Enzime izolate | |
| — xantin oxidaza — xantină | metabolizarea acetaldehidei |
| — lipoxigenaza | oxidarea linoleatului |
| — ciclo-oxigenaza | biosinteza prostaglandinelor |
| — citocrom P450 | metabolizarea medicamentelor |
| Omogenate | |
| — ficat, creier | hiperoxie, hipoxie, peroxidare |
| Celule izolate | |
| — hepatocite | hiperoxie, hipoxie, metabolizare medicament |
| — leucocite | activitate fagocitantă |
| — microzomi hepatici | metabolizare compuşi toxici |
| — glande seminale | metabolizare arachidonat |
| Organe întregi „in situ" | |
| — ficat, plămîn | hiperoxie, hipoxie, metabolizarea unor compuşi toxici, poluanţi |

Ca şi în cazul fluorescenţei, reacţiile generatoare de CL se caracterizează printr-un coeficient sau randament cuantic, $\Phi_{CL}$, definit ca raportul dintre numărul de fotoni emişi prin CL/numărul moleculelor reactante. Pentru sistemele nebiologice CL, randamentul cuantic depăşeşte rareori 0,01. Prin aparatură ultramodernă se poate măsura o CL cu un randament cuantic chiar de $10^{-15}$. În schimb, procesele bioluminescente au un randament cuantic aproape de unitate, fiind vizibile cu ochiul liber şi consfinţesc eficienţa transformărilor energetice la organismele vii. Comparativ, se menţionează că randamentele produse de om prin surse calde (termic) sînt de $1{,}4.10^{-4}$ la lumînare şi $5.10^{-4}$ la becul electric.

**Mecanisme chimice de producere a bioluminescenţei**

Bioluminescenţa (BL) este aspectul vizibil al fenomenului general de chemiluminescenţă (CL). BL este fenomenul luminescent cel mai răspîndit, fiind observat la peste 1100 de specii, majoritatea în mări şi oceane. Se poate afirma că 2/3 din vieţuitoarele care populează primii 200 m de la suprafaţa oceanelor emit BL. Acest fenomen este răspîndit la organismele inferioare, ca: bacterii (acvatice şi terestre), ciuperci, muşchi, protozoare unicelulare, bureţi, moluşte, viermi, insecte (licurici), şerpi, şi unii peşti ce trăiesc între 500—1500 m adîncime. S-a mai descris BL la seminţe încolţite (ceapă, fasole), la culturi de celule izolate şi de organe. Dacă la organismele inferioare, BL pare să fie utilizată ca un mijloc de comunicare sau avertizare, fenomenele luminescente ce apar la plante, la organisme superioare şi la organe izolate sînt mai greu de interpretat.

Intensitatea BL variază enorm ca durată, intensitate şi culoare. De la flash-uri de cîteva ms se întîlnesc emisiuni ce durează cîteva ore. Intensitatea BL variază de la 1—5 W/cm² sau 5—$10^3$ fotoni/s. Ca şi la CL, fenomenele BL apar în partea vizibilă a spectrului, predominînd culorile albastru şi verde [8].

BL se datoreşte unei singure reacţii enzimatice, de forma:

$$LH_2 + O_2 \xrightarrow{\text{luciferază}} L^* \longrightarrow L + h\nu\,(BL) \qquad (2)$$

în care $LH_2$ este substratul (luciferina) în stare redusă. Luciferina este un compus poliaromatic cu o structură complexă, variabilă, în funcţie de specia vieţuitoarelor. $L^*$ este intermediarul în stare triplet sau singlet cu capacitate fluorescentă şi de transfer electronic. Enzima, luciferaza este tot un termen generic dat unei substanţe cu mare varietate structurală, care catalizează oxidarea luciferinei. Masa moleculară variază între 80 000 şi 300 000, nefiind elucidată încă structura vreunui tip de enzimă. Reacţia de bază (2) este cuplată cu alte reacţii furnizoare de energie sau de echivalenţi reducători, ilustrată în tabelul 2.

În cazul bacteriilor, se pot distinge două reacţii cuplate:

$$NADH + H^+ + FMN \xrightarrow{\text{dehidrogenază}} NAD^+ + FMNH_2 \qquad (3)$$

$$FMNH_2 + RCHO + O_2 \xrightarrow{\text{luciferază}} FMN + \text{Produse} + h\nu\,(BL) \qquad (4)$$

în care, R—CHO este o aldehidă cu catenă lungă de tip alifatic. Maximul BL este la 490 mm şi randamentul cuantic este de 0,3, eliberîndu-se peste 100 kcal/mol. În figura 3, *A* este redată forma cinetică a acestui tip de BL.

Se observă că forma curbei cinetice a sistemului complet este asemănătoare cu cea descrisă la leucocitele polimorfonucleare de la om, diferenţa fiind numai de durată, dar şi de mecanism de formare.

BL emisă de licurici, menţionată în tabelul 2, este nu numai cea mai cunoscută şi studiată, dar şi cea mai utilizată din punct de vedere tehnic. Mecanismul biochimic al emisiei BL la licurici implică ATP (adenozin trifosfat), cunoscut transportor macroergic şi universal răspîndit. Prima parte a mecanismului de emisie cuprinde următoarea reacţie:

$$LH_2 + ATP \xrightarrow{\text{luciferază, } Mg^{2+}} \text{Complex (enzimă — substrat)} + \text{pirofosfat.}$$

Complexul luciferină — luciferază fosfatat este într-o stare electronică excitată. În vitro, prin alegerea unor condiţii experimentale standardizate, emisia BL va fi proporţională cu concentraţia ATP din reacţia globală. În acest fel, s-a reuşit obţinerea unei metode rapide, elegante, de o sensibilitate extraordinară pentru determinarea ATP din organismele vii. Această limită variază între $10^{-12}$ — $10^{-15}$ moli în probă. S-a reuşit chiar măsurarea BL emisă numai de o bacterie. Princi-

**Tabelul 2**

PRINCIPALELE SISTEME DE REACŢII BIOLUMINESCENTE

| Componente | Reacţie principală | Organisme |
|---|---|---|
| Piridinnucleotide | $NADH + FMN \xrightarrow{\text{reductază}} FMNH_2 + NAD$ | bacterii |
| Adeninnucleotide | $LH_2 + ATP + O_2 \rightarrow ADP + L + CO_2$ | licurici |
| Peroxidază (Px) | $DH_2 + H_2O_2 \rightarrow D + 2H_2O$ | moluşte |
| Fotoproteine, $Ca^{2+}$ | fotoproteină → proteină | celenterate |

*NAD* = nicotinadenindinucleotid; *FMN* = flavinmononucleotid; *ATP* = adenozintrifosfat; $DH_2$ = donor de hidrogen

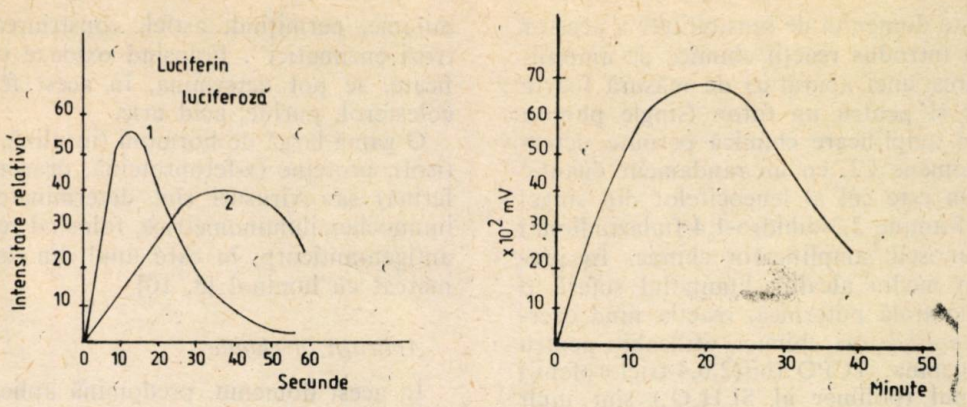



Fig. 3. Curbe cinetice ale bioluminescenței (*A*) și ale chemiluminescenței (*B*):
*A* — sistem sintetic $FMNH_2$ — luciferază — aldehidă (deodecanal) (1) și sistem natural luciferină — luciferază (2); *B* — leucocite ($1.10^4$ celule) — luminol în mediu tamponat nutritiv

palele utilizări ale determinării ATP sînt legate mai ales de posibilitatea măsurării densității unor celule vii într-un mediu, cît și a viabilității lor (tabelul 3).

**Tabelul 3**

UTILIZĂRI ALE DETERMINĂRILOR ATP PRIN BIOLUMINESCENȚĂ

| Substraturi | Enzime |
|---|---|
| Compuși adenilici, AMP, ADP | cAMP fosfodiesterază |
| Coenzima A | ATP-ază, ATP-sulfurilază |
| Creatină, creatinfosfat | creatinfosfokinază |
| Citidin, guanosintrifosfat | cGMP fosfodiesterază |
| Glicerina | hexokinază, miokinază |
| Acid fosfoenolpiruvic | nucleotid fosfokinază |
| Trigliceride | piruvat kinază |

— distribuția, conținutul biomasei în ape stătătoare
— conținutul microbilor în soluri, alimente, atmosferă
— indicator al biomasei în procesele biotehnologice, fermentații
— biosinteza ATP în mitocondrii din surse celulare
— viabilitatea unor celule sau grefele păstrate pentru congelare
— viabilitatea spermatozoizilor pentru însămînțări artificiale
— capacitatea terapeutică a unor medicamente (antibiotice)

Sensibilitatea acestor metode este atît de mare încît, de exemplu, creatin kinaza (CPK), enzimă marker pentru infarct, poate fi determinată într-o picătură de sînge de 10 μl, recoltat din deget.

Pentru a face trusele necesare determinării ATP accesibile, s-a reușit obținerea luciferinei sintetice. Cît despre luciferază, biochimiștii Marlene DeLuca și D. Halinski de la Universitatea California din San Diego au izolat genele care produc această enzimă la licurici și, prin tehnici de inginerie genetică, le-au introdus în acizii nucleici din bacteria banală, *E. coli*. Astfel, au reușit să producă cantități mari de enzimă prin incubarea culturii bacteriene. În continuare, ei au introdus genele ce produc luciferaza în acidul nucleic al bacteriei *Agrobacterium*, ce infectează plantele de tutun. Infectînd plantele de tutun cu astfel de bacterii, prin stropirea lor cu o soluție de luciferină, se determină producerea unei BL verzi, vizibile în timpul nopții și cu ochiul liber.

**Aparatura de măsurare a luminescenței**

Fenomenele luminescente au putut fi măsurate numai după inventarea tubului fotomultiplicator [3]. Acesta constă dintr-un număr variabil de electrozi sensibilizați (dinode), care produc o reflexie a fluxului de electroni, în etape de potențial de la 20 la 120 V. Deci, de la o emisiune slabă de cîțiva fotoni, se obține un curent de electroni colectat la anod și trimis spre etajele de amplificare. Fotomultiplicatorii și-au găsit o foarte mare utilizare în tehnica electronică modernă, și au permis construirea unor chemiluminometre de serie largă. Țările puternic industrializate produc chemiluminometre cu performanțe multiple la prețuri variabile asemănătoare cu cele ale spectrofotometrelor. Și la noi în țară s-a construit un chemiluminometru prin colaborare cu Institutul Politehnic din București și sînt în construcție și alte exemplare. Fenomenele luminescente mai pot fi măsurate și cu ajutorul fluorometrelor (cu lampa de excitație închisă sau al contoarelor de scintilație lichidă folosite pentru determinarea izotopilor radioactivi (beta counter).

Pentru monitorizarea proceselor tehnologice prin CL, s-au construit luminometre cu curgere continuă, permițînd, în plus, studiul cinetic al unor reacții foarte rapide, cît și măsurarea debitului de curgere. Prin folosirea fibrelor optice și a electrozilor enzimatici s-au obținut luminometre utilizabile în industria fermentativă.

**Domenii de utilizare a chemiluminescenței**

Pe măsura perfecționării aparaturii de măsură și a cunoașterii posibilităților de utilizare a fenomenelor luminescente, acestea au devenit baza unor tehnici analitice, de monitorizare sau de investigare științifică.

Pentru a crește domeniul de sensibilitate a acestor fenomene, s-au introdus reacții chimice de amplificare. Combinarea unei aparaturi de măsură foarte sensibile, chiar și pentru un foton (single photon counting), cu o amplificare chimică permite detectarea unor fenomene CL cu un randament cuantic foarte mic, cum este cel al leucocitelor din sînge.

Luminolul (5-amino-2,3-dihidro-1,4-ftalazindionă) este cel mai cunoscut amplificator chimic. În prezența $H_2O_2$, în mediu alcalin, luminolul suferă o modificare structurală puternică, reacția fiind exergonică. Alți amplificatori chimici, utilizabili pentru $H_2O_2$, ca: lucigenina, TCPO (bis(2,6,4-triclorofenil) oxalat), siloxenul (polimer al $Si_6H_6O_3$) sînt mult mai puțin folosiți în tehnicile existente.

*Domeniul medical*

Cea mai răspîndită aplicație a CL în acest domeniu este măsurarea cantitativă a fagocitozei leucocitelor din sînge. Acest fenomen natural, constă în incubarea unei probe de sînge (sau leucocite izolate) cu un stimulent nespecific (drojdie, bacterii, digitonină). Imediat are loc o activare a unor reacții intracelulare, cum sînt:

$$NADPH + O_2 \xrightarrow{\text{oxidează}} NADP^+ + H^+ + O_2^{\cdot-} \text{ (superoxid)} \quad (5)$$

$$O_2^{\cdot-} + O_2^{\cdot-} \xrightarrow{\text{superoxid dismutază}} H_2O_2 + O_2 \quad (6)$$

$$NaOCl + H_2O_2 \xrightarrow{\text{mieloperoxidază}} Cl^- + H_2O + {}^1O_2 \quad (7)$$

La cîteva secunde după activare, o suspensie de $10^7$ leucocite formează aproximativ 500 nmoli $H_2O_2$, cantitate suficientă pentru a produce o CL de foarte mică intensitate, care poate fi amplificată chimic prin cuplarea reacțiilor prezentate cu luminolul. Emisia CL devine ușor măsurabilă și are forma cinetică descrisă în figura 3, *B*. Cum fagocitoza este procesul de bază al imunologiei de tip celular, măsurarea cantitativă individualizată permite aprecierea capacității de apărare naturală, antiinfecțioasă.

Medicamentele antiinflamatoare (aspirina, indometacinul) sau unele extracte din plante cu aceeași proprietate inhibă emisia CL proporțional cu concentrația lor din proba de măsurare. Acest efect inhibitor folosit pentru testarea rapidă a acestor medicamente se datorește acțiunii lor asupra ciclo-oxigenazei, o enzimă ce catalizează una din reacțiile asociate fagocitozei (biosinteza prostaglandinelor) [9].

$H_2O_2$ se formează în organisme în mod continuu, ca urmare a unor reacții enzimatice de tip redox, ca de exemplu:

$$\text{D-glucoză} + O_2 + H_2O \xrightarrow{\text{glucozo-oxidază}} \text{Acid gluconic} + H_2O_2 \quad (8)$$

Cuplarea reacției (8) cu oxidarea luminolului permite măsurarea unor cantități mici de glucoză sau variații minime, permițînd, astfel, construirea unor „electrozi enzimatici". Folosind oxidaze specifice, purificate, se pot determina, în acest fel, aminoacizi, colesterol, purine, acid uric.

O gamă largă de hormoni (insulină, tiroxină, cortisol), proteine (α-fetoproteină, orosomucoid, transferină) sau virusuri sînt determinate prin tehnici imunochemiluminometrice, folosind reacția specifică antigen-anticorp, în care unul din componente este marcat cu luminol [3, 10].

*Aplicații în chimie*

În acest domeniu, predomină aplicațiile analitice legate de poluanții chimici, de obicei prezenți în cantități mici și în medii foarte variate [11]. Astfel, *Nitrozoaminele* au atras o considerabilă atenție prin potențialul cancerigenic datorat prezenței nitriților în alimente.

Probele sînt cuplate cu un catalizator care scindează selectiv liganzi de tip N—N, generînd astfel NO, care, cu un exces de ozon, produce CL:

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2^* \longrightarrow NO_2 + h\nu \text{ (CL}_{max.} \text{ la 1 200 nm)} \quad (9)$$

Prin tehnici asemănătoare se pot determina oxizi de azot din atmosferă, cu o sensibilitate de 0,1 p.p.m.

$$NO_2 + H^{\cdot} \xrightarrow{\text{catalizator}} HNO^{\cdot} \longrightarrow HNO + h\nu \text{ (CL, 650}-\text{760nm)} \quad (10)$$

Printr-un detector cu flacără de $H_2$, se poate măsura bioxidul de sulf:

$$SO_2 + 2H_2 \longrightarrow S + 2H_2O,$$
$$\text{iar } S + S \longrightarrow S_2^* \longrightarrow S_2 + h\nu \text{ (CL 400 nm)} \quad (11)$$

Metale ca V, Zr, Ce, Th pot fi determinați datorită capacității lor de a inhiba sistemele luminescente. Emisiile sînt foarte scurte și se înregistrează fotografic. Sensibilitate $10^{-6}$—$10^{-9}$g.

*Aplicații tehnice și industriale*

În cursul polimerizării unor polimeri apare o CL datorită descompunerii inițiatorilor peroxidici de tip peroxid de benzoil sau azoizobutironitril. Stabilitatea termică a polimerilor poate fi, de asemenea, măsurată prin CL. Polibutadienele, poliizoprenii și, mai ales, poliolefinele reacționează cu $^1O_2$ producînd o emisie CL ce poate fi inhibată de prezența antioxidanților.

Procesul de înălbire a pulpei de celuloză se face prin introducerea clorului. Isacsson și Wettermark [12] au construit o instalație de monitorizare automată prin care CL bazată pe $H_2O_2$ — luminol determină consumul de clor în cursul procesului tehnologic.

O serie de parametri ai proceselor tehnologice ca: dimensiunile unor pori, gradul de pulverizare, debitul de curgere pot fi măsurați prin CL prin instalații automatizate [3].

În industria uleiurilor (tehnice sau alimentare), s-au introdus metode CL pentru determinarea conținutului de acizi grași polinesaturați, care produc, prin peroxidare, alterarea produselor în timp sau prin depozitare în condiții neadecvate (căldură, ioni metalici, radiații UV, ionizante). Datorită multiplelor avantaje menționate, tehnologiile bazate pe CL sau BL cunosc o dezvoltare continuă în toate domeniile tehnicii moderne.

**Bibliografie**


1. CORMIER J. M. și HERCULES D. M. ,,Chemiluminescence and Bioluminescence'', Plenum Press, New York, 1973.
2. VAN DYKE, K., ,,Bioluminescence and Chemiluminescence, Instruments and Applications, '' CRC Press, Boca Raton, Fla, 1985.
3. OLINESCU,R. și GREBU, M., ,,Chemiluminescența și Bioluminescența' Ed. Tehnică, București, 1987.
4. DE LUCA M. ,,Methods in Enzymology'', Academic Press, New York,' 1985.
5. CAMPBELL, A. K., ,,Chemiluminiscence, Principles and Applications'' Ellis Horword VCH, Chichester, Anglia, 1988.
6. OLINESCU, R., ,,Peroxidarea în Chimie, Biologie și Medicină'', Ed. Științifică, București, 1982.
7. BOVERIS, A. CADENAS E. și CHANCE B. Proc. Nat. Acad. Sci. U.S., 77, 1984 p. 247.
8. NASTASESCU, G.,,Bioluminescența în acțiune'' Ed. Științifică, București 1983.
9. OLINESCU R., RADU D., Studii Med. Int. 35, 1990 p. 78.
10. NISHINIDA A., KIMURA H., Clinica Chim. Acta, 179, 1989 p. 170.
11. OLINESCU R. ,,Mecanisme biochimice de apărare contra poluării chimice'', Ed. Tehnică, București, 1990.
12. ISACSSON V., și WETTERMARK, G. Analyt. Letters, A, 11, 1978 p. 13.



Intrat în redacție: 25. V. 1990


# recenzii

S. N. BULUSU (editor): Chemistry and Physics of Energetic Materials. **Chimia și fizica substanțelor energetice.** Ed. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 1990, 764 pag.

Lucrarea este publicată în cooperare cu Divizia de Afaceri Științifice NATO în seria publicațiilor Institutului de Promovare Științifică. În această serie se prezintă rezultatele activităților finanțate de Comisia Științifică NATO, care are ca scop propagarea cunoștințelor științifice și tehnice avansate pentru întărirea legăturilor între diversele comitete științifice.

Volumul din seria C — științe matematice și fizice, cuprinde 32 de comunicări prezentate de specialiști din 13 țări la sesiunea științifică a Institutului de Studii Avansate în Chimia și Fizica Proceselor Moleculare în Substanțe Energetice, care a avut loc la Altavilla Millicia, Sicilia, Italia între 3—15 septembrie 1989. Scopul sesiunii a fost prezentarea celor mai bune rezultate obținute în ultimii ani în ceea ce privește aspectele teoretice și practice în domeniul explozivilor și propulsorilor. Organizatorii sesiunii au urmărit scoaterea în evidență a aspectelor cercetărilor de bază limitate la studiile moleculare și de spectroscopie, deoarece aspectele hidrodinamice ale detonării și diferitele criterii de performanțe ale substanțelor energetice au fost prezentate cu alte ocazii. Accentul s-a pus pe prezentarea corentă a abordării teoretice și evaluării spectroscopice pentru a ajuta la înțelegerea mai bună a proprietăților substanțelor energetice dintr-un punct de vedere molecular. Autorii referatelor au abordat în cadrul comunicărilor subiecte legate de principiile fundamentale ale exploziilor termice, modelarea undelor izotermale ale reacțiilor chimice, modelarea termochimică, disocierea legăturilor chimice, relații între structură-sensivitate în compușii energetici, relații între structură-termoliză pentru substanțele energetice, analiza produselor de reacție ale propulsorilor și explozivilor, răspunsul la substanțele energetice la impactul proiectilului, relațiile dintre sensivitatea substanțelor energetice etc. La sfîrșitul fiecărei comunicări se indică bibliografia. Lucrarea conține numeroase grafice și tabele. La sfîrșitul volumului se prezintă lista participanților la simpozion și locul unde își desfășoară activitatea cît și indexul de subiecte.

Lucrarea, prin caracterul subiectelor tratate se adresează, în primul rînd, specialiștilor care lucrează în domeniul explozivilor dar este, tot o dată, utilă și fizico-chimiștilor.

C. A. Cociașu

DAN GEANĂ
VIOREL FEROIU

# Metodă şi program de calcul al proprietăţilor de transport la fluide pure şi amestecuri de fluide

C.Z.: 66.012.2:681.3

*Lucrarea prezintă o metodă de calcul (Chung, 1988) a proprietăţilor de transport (viscozitate şi conductivitate termică) a fluidelor nepolare, polare şi cu asociaţii, pe un domeniu larg de stări PVT. Metoda este cuplată cu o ecuaţie cubică generală de stare (Geană, 1986). Se prezintă o comparaţie cu date experimentale pentru unele fluide pure şi amestecuri.*

*In this paper, a computation method (Chung et al., 1988) for the transport properties (viscosity and thermal conductivity) of nonpolar, polar and associating fluids over a wide range of PVT states is presented. The method is associated with a general cubic equation of state (Geană, 1986). A comparison with experimental data of some pure fluids and mixtures is presented.*

*Работа представляет метод расчета (Chung, 1988) транспортных свойств (взякость и теплопроводность) неполярных, полярных жидкостей и жидких смесей в широкой области состояний PVT. Метод связан с общим кубическим уравнением состояния (Джанэ, 1986). Представляется сравнение с экспериментальными данными для некоторых чистых жидкостей и смесей.*

Proprietăţile de transport, denumite coeficienţi de viscozitate şi, respectiv, de conductivitate termică (sau pe scurt viscozitate şi conductivitate termică), reprezintă mărimi de bază în calculele de proiectare tehnologică pentru numeroase procese şi utilaje din industria chimică.

Se consideră [1], că înţelegerea proprietăţilor de transport în cazul fluidelor prezintă dificultăţi atît teoretice, cît şi experimentale, datorită faptului că acestea sînt proprietăţi dinamice, de neechilibru. Se admite în mod uzual, însă, că viscozitatea şi conductivitatea termică sînt funcţii de stare (ca şi presiunea de exemplu), pentru fluidele numite „newtoniene". Pentru acest tip de fluide, proprietăţile de transport se consideră funcţii de stare de forma:

$$Y = f(T, P, X_1, X_2, \ldots X_{N-1}) \quad (1)$$

Desigur, la fluide pure:

$$Y = f(T, P) \quad (2)$$

Studiile experimentale sînt relativ limitate şi se referă, în special, la fluide pure sau amestecuri binare. Din acest motiv şi pentru a cuprinde şi amestecuri cu $N > 2$, s-au dezvoltat corelaţii empirice pentru predicţia prin calcul a proprietăţilor de transport.

Conf. dr. ing. DAN GEANĂ şi ing. VIOREL FEROIU, Institutul Politehnic Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.

O prezentare critică a acestor metode, disponibile pînă în 1977, este datorită lui Reid, Prausnitz şi Sherwood [1]. Conform acestor autori, nici una din metode nu este complet satisfăcătoare, în special pentru fluide polare şi cu asociaţii.

Recent, Chung şi colaboratorii [2] au publicat o nouă corelare pentru proprietăţile de transport ale fluidelor nepolare şi polare. Această corelare a fost aleasă ca metodă de calcul a proprietăţilor de transport. Deoarece pentru fluide dense este necesar calculul densităţii, acesta implică utilizarea unei ecuaţii de stare adecvate.

În această lucrare se prezintă un studiu al metodei de calcul al proprietăţilor de transport propusă de Chung şi colaboratorii [2] cuplată cu o ecuaţie cubică generală de stare [3]. Algoritmul de calcul a fost implementat într-un program de calcul (ETLA), scris în limbaj BASIC. Metoda studiată prezintă avantajul simplităţii şi al aplicabilităţii la fluide nepolare, polare şi cu asociaţii. De asemenea, pe baza unor reguli de amestecare similare modelului „soluţiilor conformale", metoda este aplicabilă la amestecuri de fluide (gaze sau lichide).

## Viscozitatea

### A. *Viscozitatea gazelor la presiuni mici*

Pentru gaze ideale, teoria cinetico-moleculară elementară a lui Maxwell [4] conduce la expresia:

$$\eta = 1/3\ \rho u\ 1 = \text{ct.}\ \frac{(M\ T)^{1/2}}{\sigma^2} \quad (3)$$

Pentru gaze reale la presiuni joase (denumite de Chung şi gaze diluate) teoria Chapman-Enskog [5] consideră interacţiunile dintre molecule pe baza unui potenţial intermolecular obţinîndu-se expresia:

$$\eta_0 = (26{,}69 \cdot 10^{-6}) \frac{(M\ T)^{1/2}}{\sigma^2\ \Omega^*} \quad (4)$$

cu $M$ în kg/kmol, $T$ în K, $\sigma$ în A. $\Omega^*$ este integrala de coliziune dependentă de potenţialul molecular considerat. Neufeld şi colaboratorii [6] au propus relaţia:

$$\Omega^* = A/(T^{*L}) + C/\exp(DT^*) + E/\exp(FT^*) + \\ + GT^{*B} \sin(ST^{*W} - H) \quad (5)$$

unde constantele au valorile prezentate în [2].

Temperatura adimensională este definită:

$$T^* = k_B\ T/\varepsilon \quad (6)$$

Ecuaţia (6) este aplicabilă strict gazelor cu molecule simple, nepolare, cu legăturile:

$$\sigma = 0{,}809\ V_c;\ \varepsilon/k_B = T_c/1{,}2593 \quad (7)$$

Pentru extinderea la gaze cu molecule mai complicate (polare, cu asociaţii), C h u n g şi colab. [2] au propus relaţia:

$$\eta = (4{,}0785 \cdot 10^{-5}) \frac{(M\ T)^{1/2}}{V_c^{2/3}\ \Omega^*} F_c \quad (8)$$

care rezultă din (4), (6), (7) prin multiplicarea cu $F$. Factorul $F$ este stabilit empiric, în forma:

$$F_c = 1 - 0{,}2756\ \omega + 0{,}059035\ \mu_r^4 + k \quad (9)$$

$\mu_r$ se calculează cu expresia:

$$\mu_r = 131{,}3/(V_c\ T_c)^{1/2} \quad (10)$$

Comparaţii extensive [2] cu date experimentale, au arătat că abaterea medie absolută a valorilor calculate cu ecuaţia (8) este de 1,5%.

B. *Viscozitatea fluidelor dense (la presiuni mari)*

Pentru fluide la presiuni mari, C h u n g şi colab. [2] au extins ecuaţia (8) la forma:

$$\eta = \eta_k + \eta_p \quad (P) \quad (11)$$

unde $\eta_k$ conţine pe $\eta_0$, ecuaţia (4).

$\eta_k$ şi $\eta_p$ se calculează cu relaţii mai complicate, prezentate în [2]. Trebuie menţionat că în expresia lor intervine, pe lîngă alte mărimi, şi densitatea fluidului la temperatura şi presiunea respectivă. Evaluarea corectă a densităţii are importanţă decisivă asupra preciziei calculelor. În lucrare, ea a fost calculată la $T$ şi $P$ date, utilizînd o ecuaţie cubică generală de stare [3], care va fi pe scurt prezentată mai jos.

Utilizînd ecuaţia BWRS [6] şi o altă ecuaţie de stare propusă de C h u n g şi colab. [7] se apreciază că valorile calculate pentru $\eta$ la 37 de substanţe, cu ecuaţia (11), au abateri absolute medii de 3% pentru parafine şi de 6% pentru aromatice.

**Conductivitatea termică**

A. *Conductivitatea termică a gazelor la presiuni mici*

Pentru gaze ideale, teoria cinetico-moleculară conduce la expresia:

$$\lambda = 1/3\ \rho u\ l\ c_v = \text{ct.} \frac{T^{1/2}}{M^{1/2}\ \sigma^2} = \text{ct.}\ \eta/M \quad (12)$$

Pentru gaze reale la presiuni joase, C h u n g şi colab. [2] au propus expresia:

$$\lambda_0 = 7{,}452\ \eta_0/M \cdot \psi \quad (13)$$

cu $\eta_0$ viscozitatea gazului diluat ($P$). Funcţia de corecţie $\psi$ are expresia:

$$\psi = 1 + \alpha \frac{0{,}215 + 0{,}28288\ \alpha - 1{,}061\ \beta + 0{,}26665\ Z}{0{,}6366 + \beta Z + 1{,}061\ \alpha\beta} \quad (14)$$

cu:

$$\alpha = C_v/R - 3/2 \quad (15)$$

$$\beta = 0{,}7862 - 0{,}7109\ \omega + 1{,}3168\ \omega^2 \quad (16)$$

$$Z = 2 + 10{,}5\ T_r^2 \quad (17)$$

Termenul $\beta$, care teoretic este $\eta/(\rho D)$, este corelat empiric cu factorul acentric pentru substanţe nepolare. Pentru substanţe polare, valori $\beta$ la o serie de compuşi au fost publicate de C h u n g şi colab. [2]. Comparaţii extensive cu date experimentale [2] au arătat că abaterea medie absolută a valorilor calculate cu ecuaţia (13) este de 2%.

B. *Conductivitatea termică a fluidelor dense (presiuni mari)*

Pentru fluide la presiuni mari, C h u n g şi colab. [2] au extins ecuaţia (13) în forma:

$$\lambda = \lambda_k + \lambda_p,\ \text{cal/cm s K} \quad (18)$$

unde $\lambda_k$ conţine pe $\lambda$, ecuaţia (13).

$\lambda_k$ şi $\lambda_p$ sînt date de relaţii mai complicate prezentate în [2]. În expresiile lor intră densitatea fluidului la temperatura şi presiunea la care se face calculul; ea este evaluată, aşa cum s-a arătat, cu ecuaţia cubică generală de stare [3].

Utilizînd ecuaţia de stare BWRS [6], precum şi o ecuaţie proprie, C h u n g şi colab. [2] arată că valorile calculate la 37 de substanţe pentru $\lambda$ cu ecuaţia (18), au abateri absolute medii de 1,9—5,1% pentru parafine, de 6—8% pentru aromatice şi de 3,3—8,3% pentru compuşi polari şi cu asocieri.

**Reguli de amestecare şi combinare la amestecuri de fluide**

Pentru aplicaţii la amestecuri de fluide, C h u n g şi colab. [2] propun utilizarea aceloraşi ecuaţii pentru calculul viscozităţii [(8), (11)] şi, respectiv, al conductivităţii termice [(12, (18)] ca la fluide pure, dar cu parametrii $\sigma_m$, $\varepsilon_m$, $M_m$, $\omega_m$, $\mu_m$, $k_m$ obţinuţi prin reguli de amestecare, şi combinare.

Expresiile pentru toţi parametrii sînt prezentate în [2].

**Ecuația cubică generală de stare**

Așa cum s-a arătat, pentru calculul densității fluidelor pure și ale amestecurilor de fluide s-a folosit o ecuație de stare de dată recentă în literatură [3].

Pentru fluide pure, ecuația cubică generală de stare are următoarea formă (în parametri reduși) [3]:

$$P_r = \frac{T_r}{U + B} - \frac{A \cdot \beta(T_r)}{(U + D)^2 + C} \tag{19}$$

unde:

$$U = Z_c (V_r - 1) \tag{20}$$

$$A = \frac{(\alpha_c - 1)^3}{(\alpha_c + m)^3}; \qquad B = \frac{1 + m}{\alpha_c + m}$$

$$C = \frac{(\alpha_c - 1)^2 (3m + 4 - \alpha_c)}{4(\alpha_c + m)^3}; \quad D = \frac{\alpha_c - 1}{2(\alpha_c + m)} \tag{21}$$

$Z_c$ este factorul experimental de compresibilitate, $\alpha_c$ este criteriul lui Riedel [1], iar $m$ este un parametru.

$\beta(T_r)$ este o funcție de temperatura redusă:

$$\beta(T_r) = T_r^{-m} \tag{22}$$

**Tabelul 1**

VISCOZITATEA ȘI CONDUCTIVITATEA TERMICĂ A $N_2$ LA PRESIUNE JOASĂ (GAZ DILUAT), LA DIFERITE TEMPERATURI. DATE EXPERIMENTALE [8]

| $t$, C | 0 | 20 | 50 | 100 |
|---|---|---|---|---|
| $\eta^{exp}$, $\mu$P | 166 | — | 188 | 208 |
| $\eta^c$, $\mu$P | 165,2 | 174,4 | 187,9 | 209 |
| $\lambda^{exp}$, $\frac{\mu \text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K}}$ | 57 | 61 | 66 | 73 |
| $\lambda^c$, $\frac{\mu \text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K}}$ | 57,6 | 60,7 | 65,2 | 72,1 |

**Tabelul 2**

VISCOZITATEA $CO_2$ LA PRESIUNE JOASĂ (GAZ DILUAT), LA DIFERITE TEMPERATURI. DATE EXPERIMENTALE [1]

| $t$, °C | 30 | 100,5 | 200,1 |
|---|---|---|---|
| $\eta^{exp}$, $\mu$P | 151 | 181 | 219 |
| $\eta^c$, $\mu$P | 150,4 | 183 | 225,6 |

Pentru zona echilibrului lichid-vapori, $\alpha_c$ poate fi calculat din relația lui Riedel [1]:

$$\alpha_c = 0{,}9076\,(1 + T_f (T_c - T_f)^{-1} \ln P_c) \tag{23}$$

iar $m$ poate fi estimat în diferite moduri (de exemplu din temperatura de fierbere la $P = 1$ atm).

În această lucrare, cei doi parametri $\alpha_c$ și $m$, au fost estimați din presiunea de saturație și, densitatea lichidului la temperatura normală de fierbere (valori experimentale).

Într-o lucrare anterioară [3], s-a arătat că ecuația (19) este o formă generală pentru ecuațiile cubice de stare. Prin restricții corespunzătoare impuse constantelor $A$, $B$, $C$, $D$ rezultă ecuațiile cubice de stare din literatură. Au fost evaluate aceste constante [3] pentru ecuațiile: van der Waals, Redlich-Kwong Peng-Robinson, Smidt-Wenzel, Usdin-McAuliffe și Martin.

**Rezultate**

Pentru testarea metodei de calcul și a programului ETLA s-au efectuat calcule de viscozitate și conductivitate termică pentru componente pure și amestecuri. Rezultatele calculate pentru $N_2$, $CO_2$, $H_2$ și $H_2O$ precum și comparația cu valorile experimentale sînt prezentate în tabelele 1—7. Se poate aprecia că proprietățile de transport sînt bine prezise, erorile față de datele experimentale fiind în limite acceptabile pentru calcule inginerești.

**Tabelul 3**

CONDUCTIVITATEA TERMICĂ A $CO_2$ LA PRESIUNE JOASĂ (GAZ DILUAT), LA DIFERITE TEMPERATURI, DATE EXPERIMENTALE [1]

| $T$, K | 200 | 300 | 473 | 598 | 1273 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda^{exp}$, $\frac{\mu \text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K}}$ | 22,7 | 39,8 | 67,7 | 90,4 | 195 |
| $\lambda^c$, $\frac{\mu \text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K}}$ | 22,8 | 40,8 | 75,1 | 99,8 | 217,8 |

**Tabelul 4**

VISCOZITATEA ȘI CONDUCTIVITATEA TERMICĂ A $H_2$ LA PRESIUNE JOASĂ (GAZ DILUAT), LA DIFERITE TEMPERATURI. DATE EXPERIMENTALE [8]

| $t$, °C | 0 | 20 | 100 | 200 | 300 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\eta^{exp}$, $\mu$P | 84 | 88 | 103 | 121 | 139 |
| $\eta^c$, $\mu$P | 83,2 | 87,1 | 101,9 | 118,9 | 134,7 |
| $\lambda^{exp}$, $\frac{\mu \text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K}}$ | 419 | 445 | 547 | 634 | 739 |
| $\lambda^c$, $\frac{\mu \text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K}}$ | 411 | 431,7 | 508,8 | 597 | 678,5 |

**Tabelul 5**

VISCOZITATEA $N_2$ LA $t = 25°C$, LA DIFERITE PRESIUNI (FLUID DENS). DATE EXPERIMENTALE [1]

| $P$, atm | 35 | 69 | 137 | 341 | 682 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\eta^{exp}$, $\mu$P | 185 | 190 | 208 | 286 | 415 |
| $\eta^{c}$, $\mu$P | 181,1 | 189,5 | 214,9 | 305,4 | 435,6 |

**Tabelul 6**

VISCOZITATEA $CO_2$ LA $t = 50°C$, LA DIFERITE PRESIUNI (FLUID DENS). DATE EXPERIMENTALE [1]

| $P$, atm | 41 | 70 | 90 | 100 | 107 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\eta^{exp}$, $\mu$P | 170 | 190 | 237 | 295 | 425 |
| $\eta^{c}$, $\mu$P | 175,8 | 215,3 | 279,7 | 333,7 | 432,9 |

**Tabelul 7**

VISCOZITATEA ŞI CONDUCTIVITATEA TERMICĂ A $H_2O$ LA $P$ = 1 atm ŞI DIFERITE TEMPERATURI. DATE EXPERIMENTALE [8]

| $t$, °C | $\eta^{exp}$, cP | $\eta^{c}$, cP | $\lambda^{exp}$, $\frac{\mu cal}{cm \cdot s \cdot K}$ | $\lambda^{c}$, $\frac{\mu cal}{cm \cdot s \cdot K}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 1,792 | 1,527 | 1310 | 1581,9 |
| 5 | 1,518 | 1,334 | — | 1594,1 |
| 10 | 1,308 | 1,175 | 1400 | 1606,0 |
| 20 | 1,005 | 0,932 | — | 1628,8 |
| 30 | 0,801 | 0,758 | 1500 | 1650,4 |
| 40 | 0,656 | 0,631 | — | 1670,6 |
| 50 | 0,549 | 0,536 | — | 1689,4 |
| 75 | 0,38 | 0,382 | 1600 | 1730,6 |
| 100 | 0,284 | 0,294 | — | 1762,7 |

Este de menţionat că pentru $H_2$ se obţine o concordanţă bună cu datele măsurate, dacă se lucrează cu datele critice modificate:

$$T_c' = T_c + 8; \; P_c' = P_c + 8$$

în ecuaţiile pentru proprietăţile de transport, în cazul $H_2O$ (lichid), diferenţele între valorile calculate şi experimentale sînt mai mari, fapt care poate fi atribuit şi impreciziei în volumul calculat al lichidului.

Erori mici în volumul lichidului — fluid dens — conduc la erori relativ mari în valorile viscozităţii şi conductivităţii termice.

**Tabelul 8**

VISCOZITATEA AMESTECURILOR DE $N_2+CO_2$, LA $t = 20°C$ ŞI $P$ = 1 atm. DATE EXPERIMENTALE [1]

| $X$ | 0 | 0,213 | 0,495 | 0,767 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\mu^{exp}$, $\mu$P | 146,6 | 153,5 | 161,8 | 172,1 | 175,8 |
| $\eta^{c}$, $\mu$P | 145,5 | 153,5 | 163,1 | 170,7 | 174,7 |

**Tabelul 9**

CONDUCTIVITATEA TERMICĂ A AMESTECURILOR $N_2+CO_2$ LA $t$=50°C ŞI DIFERITE PRESIUNI ($X$ = 0,341). DATE EXPERIMENTALE [1]

| $P$, atm | 19,8 | 48,8 | 51,2 | 81 |
|---|---|---|---|---|
| $\lambda^{exp}$, $\frac{\mu cal}{cm \cdot s \cdot K}$ | 53 | 58,8 | 59,8 | 68,5 |
| $\lambda^{c}$, $\frac{\mu cal}{cm \cdot s \cdot K}$ | 52,8 | 57,7 | 58,2 | 67,6 |

**Tabelul 10**

VISCOZITATEA AMESTECURILOR DE $H_2+N_2$ LA $t = 100°C$ ŞI $P$ = 1 atm: a) $T_c(H_2) = T_c^{exp}$, $P_c(H_2) = P_c^{exp}$ b) $T_c(H_2) = T_c + 8$ şi $P_c(H_2) = P_c + 8$. DATE EXPERIMENTALE [1]

| $X$ | 0 | 0,202 | 0,490 | 0,800 | 1 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\eta^{exp}$, $\mu$P | 210,1 | 205,8 | 190,3 | 152,3 | 104,2 |
| $\eta_a^c$, $\mu$P | 209,1 | 191,3 | 166,6 | 117,7 | 88,36 |
| $\eta_b^c$, $\mu$P | 209,1 | 198,9 | 173,7 | 129,1 | 102,39 |

Au fost efectuate, de asemenea, calcule la o serie de amestecuri binare de gaze. În tabelele 8—10 sînt prezentate unele rezultate pentru amestecurile $N_2+CO_2$ şi $H_2+N_2$.

Se poate aprecia că, şi în aceste cazuri, valorile calculate ale proprietăţilor de transport sînt în bună concordanţă cu cele experimentale, deşi în calcule nu s-au utilizat parametrii de interacţiune binari.

În concluzie, metoda prezentată pune la dispoziţia utilizatorilor o posibilitate simplă de evaluare a proprietăţilor de transport pentru fluide pure şi amestecuri de fluide pe intervale largi de temperaturi şi presiuni.

**Notaţii**

$A$, $B$, $C$, $D$ — coeficienţii ecuaţiei de stare
$c_v$ — capacitate calorică masică
$C_v$ — capacitate calorică molară
$k$ — parametru de interacţiune
$k_B$ — constanta lui Boltzmann
$l$ — drum liber mediu
$m$ — parametru al ecuaţiei de stare
$M$ — masa molară

$P$ — presiunea
$R$ — constanta generală a gazelor
$T$ — temperatura
$u$ — viteza medie moleculară
$V$ — volumul
$X$ — vector compoziţie (fracţii molare)
$Z$ — factor de compresibilitate
$\alpha_c$ — criteriul lui Riedel
$\varepsilon$ — parametrul potenţialului intermolecular
$\eta$ — viscozitate
$\rho$ — densitate
$\sigma$ — diametrul molecular
$\lambda$ — conductivitate termică
$\mu$ — moment de dipol
$\omega$ — factor acentric Pitzer

*Indici superiori*

$c$ — mărimi calculate
exp — mărimi experimentale

*Indici inferiori*

$c$ — mărimi critice
$f$ — mărimi de fierbere
$r$ — mărimi reduse

**Bibliografie**


1. REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M. şi SHERWOOD, T. K., „The Properties of Gases and Liquids", 3-d Edition, McGraw-Hill, New York, 1977.
2. CHUNG, T. H., AJLAN, M., LEE, L. L., şi STARLING, K. E., Ind. Eng. Chem. Res., **27**, 1988, p. 671.
3. GEANĂ, D. Rev. Chim. (Bucureşti), **37**, 1986, p. 303; **37**, 1986, p. 951; **38**, 1987, p. 975.
4. STENBERG., S., LANDAUER, O., MATEESCU, C., GEANĂ, D. şi VIŞAN, T., „Chimie fizică", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1981.
5. CHAPMAN, S. şi COWLING, T., F., „The Mathematical Theorie of Nonuniform Gases", Cambridge Univ. Press, New York, 1952.
6. GOTHARD, F., „Echilibre lichid vapori", Ed. Academiei, Bucureşti, 1975.
7. CHUNG, T., K., CHAN, M., M., LEE, L., L. şi STARLING, K., E., Fluid Phase Equilibria, **17**, 1984, p. 351.
8. * * * Manualul Ing. Chim., **2**, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1952.



**Intrat în redacţie: 18.VII.1990**


# recenzii

I. FRANTA: Elastomers and Rubber Compounding Materials. **Elastomeri şi materiale pentru amestecarea cauciucului**, Elsevier, Amsterdam, 1989, 607 pag. Editura Elsevier a inaugurat seria „Studies in Polymer Science" publicînd prin coeditare cu editura SNTL din Praga prezenta monografie destinată elastomerilor şi ingredientelor utilizate în compoziţii de elastomeri. Un colectiv de cadre didactice de la Catedra de polimeri a Institutului de Tehnologie Chimică din Praga şi de cercetători de la Institutul de Cercetări pentru Tehnologia Cauciucului şi Materialelor Plastice din Zlin (fost Gottwaldov), sub conducerea fostului profesor Ivan Franta (după decesul acestuia, activitatea de coordonare a fost finalizată de dr. doc. Petr Vondracek) a revăzut, adus la zi şi rescris cartea cu acelaşi subiect publicată anterior în Cehoslovacia (ediţia a 2-a, Praga 1979). A rezultat un volum masiv şi elegant, organizat în şapte mari capitole, care trece în revistă cu date la zi proprietăţile elastomerilor şi principalele ingrediente de prelucrare oferind tehnologului posibilitatea raţionalizării domeniului complex al realizării compoziţiilor de cauciuc.

Primul capitol, cu caracter introductiv (I. Franţa) conţine un breviar al istoriei cauciucului şi descrierea generală a materialelor din această clasă, precum şi unele aspecte economice generale. Al doilea capitol tratează cauciucul natural (I. Franţa şi V. Duchacek), prezentînd modul de obţinere, proprietăţile, clasificările şi utilizările latexurilor naturale şi sorturilor de cauciuc natural solid. Al treilea capitol (J. Zachoval şi V. Brajko) face o prezentare a metodelor de producţie a cauciucurilor sintetice, succint ca o introducere pentru al patrulea capitol (B. Meissner, M. Schatz şi V. Brajko) care se întinde pe mai mult de 200 pag., fiind cel mai amplu din întreaga lucrare. Acest al patrulea capitol sistematizează informaţiile asupra cauciucurilor sintetice, după o schemă aproape generală: producere, structură şi proprietăţi, tipuri comerciale, vulcanizare, amestecare, proprietăţile vulcanizatelor şi aplicaţiile posibile; acolo unde este cazul, se prezintă şi latexurile fabricate pe baza polimerilor respectivi. Subcapitolul consacrat elastomerilor termoplastici ni se pare prea restrîns, cunoscînd perspectiva majoră care se prevede pentru această clasă de elastomeri. Capitolul 5 se ocupă de cauciucul regenerat (I. Franta), auxiliarii necesari şi procedeele de regenerare; conjugat cu scăderea consumului de cauciuc regenerat observată în ultimele decenii, la sfîrşitul capitolului se discută foarte succint alte posibilităţi de valorificare a produselor uzate de cauciuc, creditînd valorificarea energetică cu perspectivele cele mai mari de aplicare. Un capitol amplu, al şaselea (I. Franta, P. Vondracek, B. Meissner şi V. Duchacek) este destinat prezentării ingredientelor: agenţi de vulcanizare, activatori şi retarderi, acceleratori de vulcanizare, şarje şi agenţi de ranforsare, antidegradanţi, plastifianţi şi extenderi, pigmenţi şi coloranţi, ceruri protectoare, factisuri, agenţi de expandare, agenţi de plasticare (peptizanţi). Ultimul capitol, al şaptelea (J. Zapletal şi J. Zeman) este rezervat materialelor textile utilizate pentru armarea produselor de cauciuc, dar de fapt include şi alte materiale (metal, sticlă, azbest), prezentînd succint clasificarea, terminologia specifică, fabricarea, proprietăţile, realizarea tratamentelor termice şi adezive, principiile de utilizare în principalele produse industriale (anvelope, benzi transportoare, curele de transmisie, furtunuri); utilizarea fibrelor scurte în compoziţii este prezentată surprinzător de succint. Spre deosebire de alte capitole, acesta din urmă cuprinde informaţii mult mai ample asupra metodelor de testare a cordurilor şi ţesăturilor.

Cartea în ansamblul ei beneficiază de o tratare clară şi sistematică, probabil şi ca rezultat al faptului că majoritatea autorilor sînt cadre didactice universitare. Bibliografia, grupată la sfîrşitul volumului, este restrînsă şi are caracterul de surse suplimentare de informare pentru cititorul interesat de o anume problemă specifică. Indexul de subiecte este amplu (20 pag.) şi bine întocmit, constituind un util instrument de regăsire a informaţiei în cuprinsul volumului. Lucrarea prezentată se adresează tehnologiilor din industria cauciucului, specialiştilor din cercetarea aferentă domeniului şi poate fi o sursă de informaţie suplimentară pentru studenţii din ultimii ani care se specializează în domeniul prelucrării polimerilor.

G. Ivan

TIBERIU ŞIMANDAN
RADU VLĂDEA

# Reacţii în cataliza cu transfer interfazic

## II. Sisteme gaz—solid şi gaz—lichid—solid

C.Z.: 66.097—1: 66.012.2

*Sînt prezentate unele aspecte legate de procesele în cataliză cu transfer interfazic, în sisteme gaz—solid şi gaz—lichid—solid. Un studiu privind cinetica şi mecanismul de reacţie este realizat pentru reacţia de schimb de halogeni între halogenuri de alchil şi pentru substituţii nucleofile. Activitatea catalitică a unor eteri polioxietilenici şi eteri coroană este cercetată în reacţii de alchilare şi de izomerizare.*

*Some aspects concerning the gas-solid and gas-liquid-solid phase-transfer catalytic processes are presented. A kinetic and reaction mechanism study is made on the exchange reaction of alkyl halides and nucleophilic substitutions. The catalytic activity of polyoxyethylenes and crown ethers is investigated in connection with the alkylation and isomerization reactions.*

*Представляются некоторые аспекты связанные с процессами катализа с межфазным переносом в системах газ-твердое тело и газ-жидкость-твердое тело. Изучение относительно кинетики и механизма реакции осуществляется для реакции обмена галогенов между галоидными алкилами и для электродонорных замещений. Каталитическая активность полиоксиэтиленовых эфиров и эфиров краун исследуется в реакциях алкилирования и изомеризации.*

Utilizarea contactării de tip gaz—solid sau gaz—lichid—solid pentru reacţiile în cataliza cu transfer interfazic a reprezentat una dintre modalităţile de rezolvare a problemelor legate de purificarea produselor de reacţie de urmele de catalizatori şi de reutilizarea acestora în sinteză. În plus, acest sistem prezintă următoarele avantaje:

— realizarea procesului în sistem continuu;

— catalizatorul se reutilizează în sinteză fără a fi necesară extragerea lui din reactor;

— posibilitatea de control al reacţiei pe baza studiului influenţei parametrilor:

— tipul catalizatorului;

— tipul suportului;

— temperatura;

— presiunea;

— gradul de încărcare a suportului;

— compoziţia fluxului de reactanţi.

Sistemul constă dintr-un pat catalitic solid, dispus într-un reactor tubular. Instalaţia trebuie să permită realizarea controlului asupra temperaturii şi a debitelor de reactanţi.

Patul catalitic diferă în funcţie de sistemul utilizat. În cazul contactării gaz — solid, catalizatorul este constituit dintr-o sare cuaternară de fosfoniu, eter coroană, criptat, etc., legat chimic de un suport polimeric. Cîteva exemple sînt prezentate în continuare:

$$Ⓟ-C_6H_4-CH_2-N^+(CH_3)_2-n-C_4H_9Cl^-$$

$$ⓅC_6H_4-CH_2-N^+(C_2H_5)_2-CH_2)_9-(18-C-6)Br^-$$

$$Ⓟ-C_6H_4-CH_2-NH(CH_2)_9-(\text{kriptofix 222})$$

În cazul contactării gaz—lichid—solid, patul catalitic este alcătuit dintr-o fază activă depusă pe un suport solid. Faza activă este o substanţă din categoriile prezentate, care, la temperatura de lucru, este în stare lichidă (topită). Suportul este format din granule de alumină, silicagel, sticlă, site moleculare etc.

Metodologia a fost introdusă de un grup de cercetători italieni [1]. Au fost studiate numeroase procese, printre care alchilarea fenolilor şi tiolilor

Nota I a fost publicată în Rev. Chim. (Bucureşti), *37*, nr. 2, 1986, p. 109

Ing. TIBERIU ŞIMANDAN, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică — Bucureşti. Colectiv Cataliză — Timişoara.
Dr. ing. RADU VLĂDEA, Institutul Politehnic — Timişoara. Facultatea de Chimie Industrială.

[2], a compușilor carboxilici [3], a esterilor malonici [4], mono-N-alchilări selective ale aminelor aromatice [5], transformarea alcoolilor primari în derivații halogenați respectivi [6], transesterificări [7] schimb de halogeni între halogenuri de alchil [8] etc.

Din punctul de vedere al mecanismului de reacție, se consideră că procesul debutează prin adsorbția reactantului pe filmul lichid [9]. Apoi, acesta va reacționa cu anionul activat, iar, în final, produsele se desorb de pe patul catalitic. De obicei, adsorbția și desorbția sînt fenomene reversibile, care pot fi controlate prin difuziune.

A fost studiată reacția de schimb de halogeni între 1-brombutan și 1-clorpropan, catalizată de clorura sau bromura de tetrabutilfosfoniu depusă pe suporți diferiți, în cantități diferite, la anumite temperaturi și debite [8]:

$$BuBr + PrCl \underset{\leftarrow}{\overset{Bu_4P^+(Cl^-,Br^-)}{\rightleftharpoons}} BuCl + PrBr \qquad (1)$$

prezentată schematic în figura 1. Reacția este simplă și se poate urmări ușor prin cromatografie în faza gazoasă.

În cele ce urmează este prezentată schema mecanismului probabil de reacție, în care $Q^+$ reprezintă ionul cuaternar, Bu și Pr, radicalii butil, respectiv propil. Echilibrele (2), (4), (5) și (7) pot avea limitare difuzională, iar (3) și (6) reprezintă reacțiile chimice:

$$PrCl_{gaz} + Q^+Br^-_{liq} \rightleftharpoons (PrCl + Q^+Br^-)_{liq} \qquad (2)$$

$$(PrCl + Q^+Br^-)_{liq} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (PrBr + Q^+Cl^-)_{liq} \qquad (3)$$

$$(PrBr + Q^+Cl^-)_{liq} \rightleftharpoons PrBr_{gaz} + Q^+Cl^-_{liq} \qquad (4)$$

$$BuBr_{gaz} + Q^+Cl^-_{liq} \rightleftharpoons (BuBr + Q^+Cl^-)_{liq} \qquad (5)$$

$$(BuBr + Q^+Cl^-)_{liq} \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} (BuCl + Q^+Br^-)_{liq} \qquad (6)$$

$$(BuCl + Q^+Cl^-)_{liq} \overset{k}{\rightleftharpoons} BuCl_{gaz} + Q^+Br^-_{liq} \qquad (7)$$

Din studiul privind influența naturii suportului au rezultat datele prezentate în tabelul 1. Este binecunoscut faptul că, în cataliza cu transfer interfazic, solvatarea influențează mai puternic reactivitatea $Cl^-$ decît a $Br^-$. S-a constatat [10] că, dacă viteza de reacție este mică (solvatarea puternică a anionilor), activitatea $Br^-$ este mai mare decît a $Cl^-$. Invers, în cazul absenței interacțiunilor protice, viteza de reacție este mare, iar ordinea de activitate a anionilor este inversată. Acest fenomen are loc și în cazul prezentat, în care reactivitatea $Cl^-$ este întotdeauna mai mare decît a $Br^-$. Diferențele prezentate în tabel provin din solvatarea diferită a anionului de către patul catalitic (mai mare la silicagel și zeoliți). Această comportare este în concordanță cu existența, la suprafața acestor suporți, a apei legate și/sau a unor grupări OH.

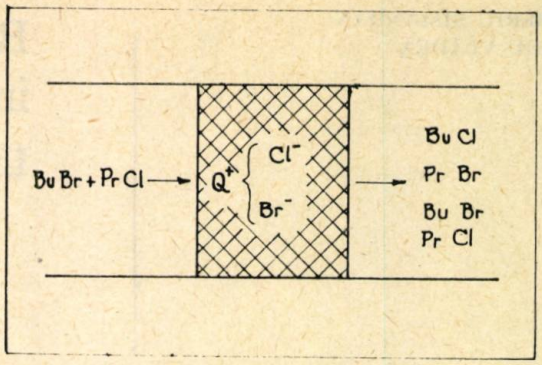



Fig. 1. Reacția de schimb de halogeni în sistem gaz—lichid—solid în cataliza cu transfer interfazic.

**Tabelul 1**

INFLUENȚA SUPORTULUI (10% gr. $Bu_4P^+Br^-$ DEPUS PE 1,6 g SUPORT, LA 140°C ȘI DEBIT DE 12 ml/h)

| Solid | Raport $Cl^-:Br^-$ în stratul catalitic* | Conversie după 2 h, % |
|---|---|---|
| Bile de sticlă | 0,052:1 | 20 |
| $\alpha-Al_2O_3$ | 0,067:1 | 17 |
| Zeoliți | 0,860:1 | 8,5 |
| Silicagel | 0,230:1 | 10 |

* Determinat prin titrarea potențiometrică cu o soluție de $AgNO_3$ 0,1 M

Din studiul dependenței conversiei de debitul de reactanți în faza de gaz, la două temperaturi diferite (120 și 140°C), în cazul unui amestec de BuBr și PrCl, în raport molar 1:1, a rezultat profilul din figura 2. Extrapolarea pentru debit zero (timp de reacție infinit) corespunde valorii conversiei de 50%, ceea ce înseamnă atingerea echilibrului termodinamic (constanta de echilibru egală cu unitatea).

Din analiza datelor experimentale s-au dedus următoarele corelații între conversie ($x$) și timpul de contact ($\tau = V/F$, $V$ fiind volumul patului catalitic și $F$ — debit volumic de reactanți):

$$x = 0{,}411\left(i - e^{\frac{-\tau}{1{,}30}}\right) \qquad (8)$$

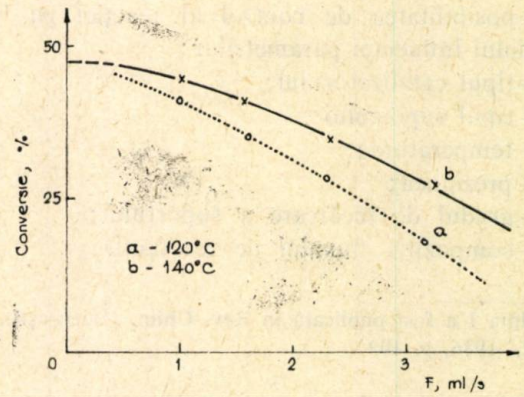



Fig. 2. Dependența conversiei de debitul de reactanți în reacția de schimb de halogeni, la două temperaturi ($a$ — 120°C, $b$ — 140°C)

pentru $p = 1$ atm, şi:

$$x = 0{,}306\left(i - e^{\frac{-\tau}{3{,}15}}\right) \qquad (9)$$

pentru $p = 0{,}216$ atm.

Din aceste ecuaţii se pot evalua vitezele de reacţie iniţiale (teoretic în absenţa produselor), rezultînd ordinul global de reacţie doi pentru reacţia (1).

Datele experimentale demonstrează faptul că difuziunea în fază gazoasă nu afectează procesul (la debit > 0,50 ml/s), în schimb este puternic dependent de difuziunea reactanţilor gazoşi în catalizatorul lichid.

Un sistem gaz—solid respectiv gaz—lichid—solid, a fost studiat pentru reacţia (10) [1]:

$$RX_{gaz} + M^+Y^-_{solid} \xrightarrow{cat.} RY_{gaz} + M^+X^-_{solid} \qquad (10)$$

în prezenţa caatlizatorilor (1—3):

$n - Bu_4P^+I^-$ (1)

$n - C_{16}H_{33}P^+ - nBu_3Br^-$ (2)

$\equiv\!\!\mid -O$
$\equiv\!\!\mid -O - Si(CH_2)_3NHCO(CH_2)_{10}P^+ - nBu_3Br^-$
$\equiv\!\!\mid -O$

printr-o contactare prezentată schematic în figura 3.

Stratul catalitic se obţine prin depunerea sării (iodura de potasiu sau butirat de sodiu) împreună cu catalizatorul (1 sau 2) pe silicagel, în cazul contactării gaz—lichid—solid, sau depunerea sării pe catalizatorul (3), în cazul gaz—solid.

Deşi se obţin conversii mari chiar la o singură trecere (45—78%), care se pot îmbunătăţi, după două sau trei treceri (87—91%), sistemul prezintă dezavantajul consumării nucleofilului din patul fix. În principiu, însă, sarea nou formată în reacţia (10) se poate folosi într-o reacţie succesivă (11):

$$R'X'_{gaz} + M^+X^-_{solid} \xrightarrow{cat.} R'X_{gaz} + M^+X'^-_{solid} \qquad (11)$$

Aceste reacţii au loc în faza lichidă, constituită din catalizatorul topit, în care, halogenura de alchil din faza gazoasă trebuie să difuzeze. Totuşi, se constată că faza lichidă nu este întotdeauna efectiv necesară, reacţia avînd loc şi prin intermediul catalizatorului solid (3).

În ceea ce priveşte mecanismul de reacţie, trebuie luate în consideraţie două reacţii: substituţia nucleofilă a halogenului de către catalizatorul solid:

$$RX + Q^+Y^- \rightleftharpoons RY + Q^+X^- \qquad (12)$$

controlat de difuziunea halogenurii gazoase în faza lichidă şi schimbul anionic între catalizator şi sare:

$$Q^+X^- + M^+Y^- \rightleftharpoons Q^+Y^- + M^+X^- \qquad (13)$$

Acest echilibru este controlat de punctul de topire al celor două specii catalitice $Q^+Y^-$ şi $Q^+X^-$ sau, mai probabil, de amestecul eutectic format de speciile prezente.

Rezultate spectaculoase s-au obţinut în reacţia de alchilare a unor compuşi cu metilen activ (acetoacetatul de etil malonatul de etil şi acetilacetona) [4], în sistem gaz—lichid—solid, şi cataliză cu transfer interfazic. Este cunoscut faptul că anionul reactiv este generat, în mod obişnuit, cu o bază tare (un

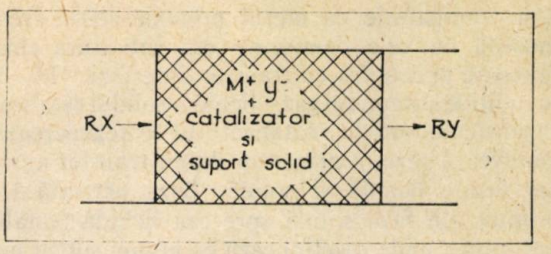



Fig. 3. Schema contactării la reacţia de substituţie nucleofilă dintre o halogenură de alchil în fază gazoasă şi o sare solidă, în prezenţa unor catalizatori de transfer interfazic.

alcoxid). Mai recent, s-a constatat că, utilizînd solvenţi aprotici (dimetilformamida), se poate genera anionul dietilmalonat şi cu ajutorul carbonatului de potasiu [11—13]. Setul de reacţii studiate este următorul:

$$EtO_2CCH_2CO_2Et + BuX \xrightarrow[cat.]{baza} (EtO_2)_2CHBu + (EtO_2)_2CBu_3 \qquad (14)$$

$$EtO_2CCH_2COMe + BuX \xrightarrow[cat.]{baza} EtO_2CCHBuCOMe + EtO_2CCH = C(OBu)Me + EtO_2CCBu_2COMe + EtO_2CC(Bu) = C(OBu)Me \qquad (15)$$

$$MeCOCH_2COMe + BuX \xrightarrow[cat]{baza} (MeCO)_2CHBu + MeCOCH = C(OBu)Me + (MeCO)_2CBu_2 + MeCOCBu = C(OBu)Me \qquad (16)$$

Patul catalitic constă din catalizator depus direct pe carbonat de potasiu solid (sau carbonat acid de sodiu). Drept catalizatori s-au folosit bromura de etrabutilfosfoniu, PEG-6000 (Carbowax-6000) şi 18-coroana-6 (sau dibenzo-18-coroana-6). La alchilarea acetoacetatului de etil cu 1-brombutan, la 170°C şi 70 torr, în raport molar 1:1, 5, au rezultat curbele prezentate în figura 4. Se constată activitatea mult mai importantă a sării cuaternare şi a eterului coroa-

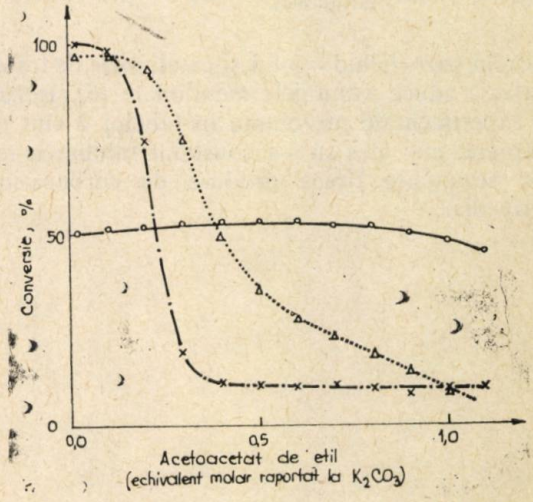



Fig. 4. Alchilarea acetoacetatului de etil cu 1 — brombutan în funcţie de numărul de moli de ester introdus în coloana conţinînd [4]:
× — 18-coroana — 6 depus 5% mol pe $K_2CO_3$; Δ — $Bu_4P^+Br^-$ depus 5% mol pe $K_2CO_3$; O — Carbowax — 6000 depus 5% gr pe $K_2CO_3$.

nă, în comparație cu eterul polioxietilenic, ceea ce concordă cu cele cunoscute din literatura clasică referitoare la cataliza cu transfer interfazic [14—16]. În condițiile sistemului gaz—lichid—solid și catalizator de transfer interfazic, catalizatorul se regenerează și promovează reacția printr-un dublu transfer anionic între fazele lichidă și solidă. Baza activată trece continuu din faza solidă spre cea lichidă (catalizatorul topit), unde reacționează cu compusul cu metilen activ, în timp ce anionul $X^-$ formează continuu halogenura alcalină solidă [14].

Folosirea eterilor polioxietilenici în acest tip de reacții prezintă importanță deosebită dacă se ține cont de costul scăzut și disponibilitatea acestora. Studiind reacția de izomerizare a alilbenzenului [15]:

$$PhCH_2 - CH = CH_2 \xrightarrow[K_2CO_3]{PEG} PhCH = CH - CH_3 \qquad (17)$$

într-un sistem cinetic de reacție cu plus de reactanți, s-a dovedit capacitatea PEG de a transfera anioni anorganici dintr-o fază solidă în fază lichidă. Sistemul catalitic constă dintr-un complex PEG—$K_2CO_3$ care adsoarbe alilbenzenul, reacția avînd loc la interfața catalizatorului. În acest caz, activitatea catalizatorului este determinată de doi factori: echilibrul de adsorbție a substratului organic și solvatarea anionului carbonat. Astfel, s-a constatat că prin complexarea $K_2CO_3$ cu PEG se produce solvatarea anionilor, în timp ce dispersia $K_2CO_3$ pe alumină duce la anioni nesolvatați, caz în care anionul este mai disponibil și catalizatorul mai activ.

O reacție cu importanță practică este conversia alcoolilor liniari la clorurile de alchil corespunzătoare cu ajutorul unor soluții apoase concentrate de HCl. Reacția a fost abordată cu succes în literatura clasică privind cataliza cu transfer interfazic [16—18]. Realizarea reacției:

$$ROH_{gaz} + HX_{gaz} \xrightarrow[\text{cat. (lichid)}]{\text{silicagel (solid)}} RX_{gaz} + H_2O \qquad (18)$$

în sistem gaz—lichid—solid și catalizator de transfer interfazic aduce avantajele menționate [6]. Rezultatele experimentale prezentate în tabelul 2 sînt promițătoare, mai ales că s-a constatat inhibarea reacțiilor secundare tipice produse de carbocationul intermediar.

**Tabelul 2**

CONVERSIA CONTINUĂ A *i*-BUTANOLULUI LA 1-CLORBUTAN CU O SOLUȚIE APOASĂ DE 35% HCl, ÎN CONDIȚIILE CATALIZEI CU TRANSFER INTERFAZIC ÎN SISTEM GAZ—LICHID—SOLID [6] (170°C, 30 ml/h).

| Pat catalitic | Faza organică colectată, g | 1-clorbutan în fază organică, % |
|---|---|---|
| Silicagel | 0 | 0 |
| Silicagel +15% Carbowax 6000 | 0 | 0 |
| Silicagel +5% TsOH | 0 | 0 |
| Silicagel +5% ZnCl | 6,6 | 50 |
| Silicagel +5% AlCl | 1,7 | 78 |
| Silicagel +5% $Bu_4P^+Br^-$ | 2,9 | 83 |

În aceste condiții, se poate trage concluzia oportunității direcționării experimentărilor în sensul aplicațiilor gaz—solid și gaz—lichid—solid ale catalizei cu transfer interfazic, mai ales dacă se ține cont de aplicabilitatea la scară mare a acestei tehnici (instalații-pilot sau industriale continue). Un argument suplimentar constă în eliminarea necesității unei agitări intense, caracteristice sistemelor clasice lichid—lichid și lichid—lichid—solid (cataliza trifazică). Contracararea limitărilor difuzionale inerente se poate realiza prin aplicarea unor sisteme de contactare mai eficiente.

Bibliografie


1. TUNDO, P., J. Org. Chem., **44**, 1979, p. 2048.
2. ANGELETTI, E., TUNDO, P. și VENTURELLO, P. J. Chem. Soc., Perkin Trans. **I**, 1982, p. 1 137.
3. ANGELETTI, E., TUNDO, P. și VENTURELLO, P. J. Chem. Soc., Perkin Trans. **I**, 1982, p. 993.
4. ANGELETTI, E., TUNDO, P. și VENTURELLO, P. J. Chem. Soc., Perkin Trans. **I**, 1987, p. 2 159.
5. MORAGLIO, G., TROTTA, F. și TUNDO, P. J. Org. Chem., **52**, 1987, p. 1 300.
6. ANGELETTI, E., TUNDO, P. și VENTURELLO, P. J. Chem. Soc., Perkin Trans. **I**, 1987, p. 2 157.
7. ANGELETTI, E., TUNDO, P. și VENTURELLO, P. J. Org. Chem. **48**, 1983, p. 4 106.
8. TUNDO, P., TROTTA, F. și MORAGLIO, G. J. Chem. Soc., Perkin Trans. **II**, 1988, p. 1 709.
9. TUNDO, P., VENTURELLO, P. și ANGELETTI, E. J. Chem. Soc. Perkin Trans. **II**, 1983, p. 485.
10. LANDINI, D., MAIA, A., MONTANARI, F. și TUNDO, P. J. A Chem. Soc., **101**, 1979, p. 2 526.
11. WHITE, D. H., Synth. Commun., **7**, 1977, p. 559.
12. BRANDSTROM, A și JUNGGREM, U. Acta. Chem. Scand., **23**, 1969, p. 2 204.
13. FEDORYNSKI, M., WOICIECHOWSKI, K., MATACZ, Z. și MAKOSZA, M. J. Org. Chem., **43**, 1978, p. 4 682.
14. ANGELETTI, E., RUBBO, M., TUNDO, P. și VENTURELLO, P. J. Chem. Soc., Perkin Trans., **II**, 1983, p. 493.
15. NEUMANN, R. și SASSON, Y., J. Molec. Catal., **33**, 1985, p. 201.
16. LANDINI, D., MONTANARI, F. și ROLLA, F. Synthesis, **1**, 1974, p. 37.
17. VLĂDEA, R., SIMANDAN, T., RUSNAC, L., POP, G. și MUSCA, G. Rev. Chim. (București) **37**, nr. 2, 1986, p. 109.
18. * * * Brevet RO nr. 89387, 1985.



Intrat în redacție: 12.IV.1990

GHEORGHE NEDELCU
IOAN V. NICOLESCU

# Oxidehidrogenarea *n*-butenelor la butadienă pe catalizatori de ferită de magneziu

## I. Activitatea catalitică a sistemului $MgO \cdot nFe_2O_3$ în funcție de compoziția chimică

C.Z.: 66.941.8:547.313.4

*S-a studiat activitatea catalitică în reacția de oxidehidrogenare a n-butenelor la butadienă a sistemului catalitic $MgO \cdot n\ Fe_2O_3$ pentru o gamă largă de valori ale lui n și anume n = 1, 2, 3, 4, și 5, urmărindu-se determinarea valorii optime a lui n care asigură randamentul maxim al catalizatorului. Rezultatele experimentale obținute au indicat compoziția chimică optimă a catalizatorului, respectiv valoarea optimă a lui n, și anume n = 2, care asigură activitatea maximă a catalizatorului, la temperatura de reacție de 480°C.*

*The catalytic activity of the $MgO \cdot nFe_2O_3$ system in the oxyhydrogenation reaction of n-butenes to butadiene for a wide range of n-values as for instance n = 1,2,3,4 and 5 was studied, with the purpose of determining the optimum value of n which provides the maximum yield of the catalyst. The experimental results have shown the optimum composition of the catalyst, namely the optimum value of n, n = 2, which provides a maximum activity of the catalyst at a reaction temperature of 480 C.*

*Изучалась каталитическая активность в реакции оксидегидрирования н-бутенов до бутадиена каталитической системы $MgO \cdot nFe_2O_3$ для широкой гаммы величин , а именно: n — 1, 2, 3, 4 и 5 определяется оптимальная величина n обеспечивающая максимальную производительность катализатора. Полученные экспериментальные результаты показали оптимальный химический состав катализатора, соответственно оптимальную величину n, а именно n= 2 которая обеспечивает максимальную активность катализатора при температуре реакции 480°C.*

Creșterea continuă a cererilor de cauciuc sintetic a impus accelerarea cercetărilor în vederea găsirii unor metode cît mai eficiente de obținere a monomerilor diolefinici, în principal a butadienei și a izoprenului [1—5].

În procedeele clasice, de dehidrogenare catalitică a *n*-butanului sau a *n*-butenelor la butadienă, conversia este impusă de condițiile de echilibru:

$$C_4H_8 \longrightarrow C_4H_6 + H_2;\ \Delta H = +117{,}5\ kJ/mol$$

Reacția se produce la temperaturi ridicate de 580—620°C, datorită caracterului său endoterm.

Un procedeu modern pentru obținerea butadienei, procedeul de oxidehidrogenare a *n*-butenelor utilizează, în principal catalizatori de tip feritic [6—17], reacția decurgînd astfel:

$$C_4H_8 + 1/2O_2 \longrightarrow C_4H_6 + H_2O;\ \Delta H = -130\ kJ/mol$$

Procedeul de oxidehidrogenare prezintă unele avantaje nete față de procedeul clasic de dehidrogenare, și anume:

a) utilizarea în proces a unui acceptor de hidrogen deplasează mult echilibrul reacției de obținere a butadienei, așa încît reacția decurge fără a fi determinată de condițiile de echilibru. Datorită acestui fapt, randamentul în butadienă crește de la 20 la 70% per pas, iar selectivitatea de la 75 la 90%;

b) oxidehidrogenarea *n*-butenelor la butadienă este o reacție exotermă, deci va necesita temperaturi de reacție mai scăzute decît în cazul dehidrogenării clasice (în general cu 150—200°C mai mici);

c) instalația de oxidehidrogenare necesită un număr redus de reactoare;

d) procedeul de oxidehidrogenare nu este regenerativ;

e) prin oxidehidrogenare se obține butadienă de puritate ridicată, la un preț de cost cu 25—30% mai scăzut decît prin metodele clasice.

Datele comparative ale procesului de dehidrogenare clasică și de oxidehidrogenare a *n*-butenelor la butadienă sînt sintetic redate în tabelul 1.

În reacția de oxidehidrogenare a *n*-butenelor la butadienă s-au studiat numeroase sisteme catalitice care conțin, în principal, următoarele elemente: Fe, Sn, Sb, Bi, Mo, Ni, Cr, Co etc. în sisteme binare sau ternare [18—24].

Dintre catalizatorii cei mai utilizați în procesul de oxidehidrogenare a *n*-butenelor la butadienă sînt cei de tip feritic, care se caracterizează printr-o rezistență mecanică mare, stabilitate termică bună și o activitate catalitică foarte bună.

În lucrare se studiază influența compoziției chimice asupra activității catalitice în reacția de oxidehidrogenare a *n*-butenelor la butadienă, a sistemului catalitic $MgO \cdot n\ Fe_2O_3$, în raport cu valoarea lui *n*, și anume pentru *n* = 1, 2, 3, 4 și 5:

Dr. chim. GHEORGHE NEDELCU — Universitatea București, Facultatea de Chimie, Catedra de Tehnologie Chimică și Cataliză.

**Tabelul 1**

DATE COMPARATIVE ALE PROCEDEULUI DE DEHIDROGENARE ŞI OXIDEHIDROGENARE A *n*-BUTENELOR LA BUTADIENĂ

| Procedeu | Dehidrogenare | Oxidehidrogenare |
|---|---|---|
| Reacţia | $C_4H_8 \rightleftharpoons C_4H_6 + H_2$ | $C_4H_8 + 1/2\ O_2 \longrightarrow C_4H_6 + H_2O$ |
| Entalpia | $\Delta H = +117{,}5$ kJ/mol | $\Delta H = -130$ kJ/mol |
| Randamentul în butadienă, % gr. | 15,00—25,00 | 60,00—70,00 |
| Selectivitatea în butadienă, % gr. | 72,00—76,00 | 87,00—94,00 |
| Temperatura de reacţie, °C | 600—620 | 400—480 |
| Natura procesului | Endoterm regenerativ | Exoterm neregenerativ |

## I. Partea experimentală. Rezultate şi discuţii

În vederea preparării catalizatorilor de tip feritic — ferita de magneziu — s-au utilizat următoarele materii prime:
— $Fe_2O_3 \cdot x\,H_2O$ tip Bo;
— MgO tip I.

Materiile prime au fost analizate termogravimetric, cu un derivatograf tip Q — 1500 D, în următoarele condiţii:
— domeniul de temperatură: 20—1000°C;
— viteza de creştere a temperaturii: 10°C/min;
— probă etalon $Al_2O_3$ calcinat la 1200°C;
— creuzet: platină;
— mediu: aer static.

### 1. Analiza termogravimetrică a $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$

Oxidul de fier tip Bo — cu formula generală $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ — analizat termogravimetric indică o serie de transformări care se produc în intervalul de temperatură 20—1000°C, care sînt redate în figura 1.

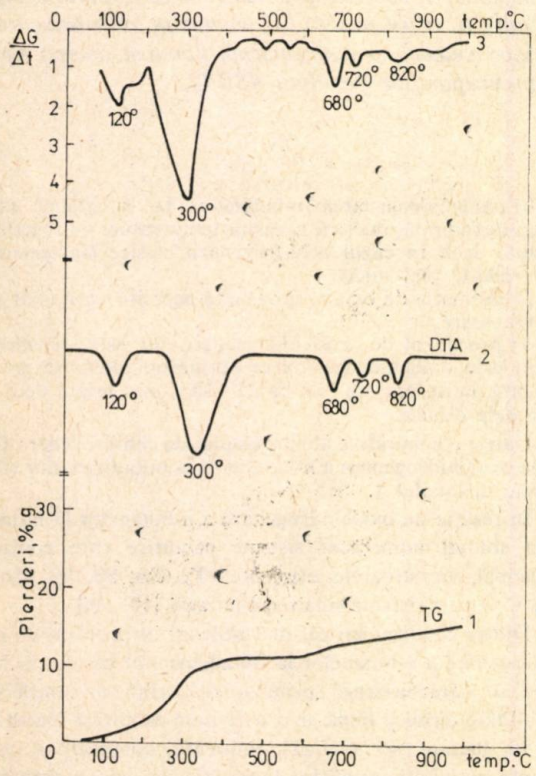



Fig. 1. Curbele caracteristice DTA, TG şi $\Delta G/\Delta t$ ale $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$.

Din figura 1 se observă că pierderea în greutate a probei, reprezentată de curba TG, se produce rapid şi majoritar pe domeniul de temperatură de 150—400°C (curba 1); în intervalul de temperatură 400—1000°C, pierderea în greutate se produce în mod ritmic şi în cantitate redusă. Pierderea totală în greutate a probei pe domeniul de temperatură 20—1000°C este de 15,68%.

Curba DTA (curba 2) prezintă următoarele picuri endoterme:
— la 120°C, datorat pierderii umidităţii probei;
— la 300°C, datorat pierderii apei de cristalizare a oxidului de fier;
— la 680°C, datorat formării $\gamma-Fe_2O_3$;
— la 720°C, datorat formării $Fe_3O_4$;
— la 820°C, datorat transformării $\gamma-Fe_2O_3$ în $\alpha-Fe_2O_3$.

Aceste picuri endoterme sînt însoţite, la aceleaşi temperaturi, cu picuri pe curba $\Delta G/\Delta t$ (curba 3), ceea ce indică faptul că pierderile în greutate pe unitatea de temperatură se produc în aceleaşi domenii de temperatură cu ale picurilor de pe curba DTA.

După O k a m o t o [25] oxidul de fier conţine apă legată sub forma a trei stări şi anume:

1) apă slab legată, prin forţe van der Waals, care se îndepărtează din probă la o temperatură de 100—110°C;

2) apă legată intermediar, care se îndepărtează din probă la o temperatură de 170°C;

3) apă de cristalizare, care se îndepărtează din probă la o temperatură de 300°C.

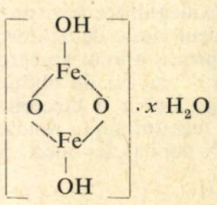
Cantitatea de apă legată intermediar se micşorează pe măsură ce preparatul îmbătrîneşte, iar cantitatea de apă de cristalizare creşte în timp.

Cînd proba se supune la calcinare, la temperaturi mai mari de 300°C, se obţine $\gamma-Fe_2O_3$, care, în funcţie de temperatură, formează o serie continuă de soluţii solide cu $Fe_3O_4$. Aceşti compuşi cristalizează în sistemul cubic, cu parametrul de reţea $a = 8{,}32$ Å; deosebirea între aceşti compuşi constă în faptul că $Fe_3O_4$ are toate nodurile reţelei cristaline ocupate, în timp ce la $\gamma-Fe_2O_3$ o parte din aceste noduri cristaline sînt goale.

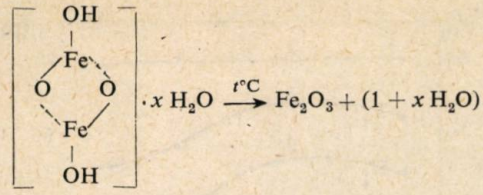
Transformarea $\gamma-Fe_2O_3$ în $\alpha-Fe_2O_3$ are loc la temperatura de 817°C, cu micşorare de volum de 8,50% [26].

Toate aceste transformări sînt indicate pe curba DTA cu picuri endoterme la temperaturile respective. Rezultatele obţinute la analiza termogravimetrică a $Fe_2O_3 \cdot x\,H_2O$ sînt în concordanţă cu cele obţinute de alţi autori [27, 28].

Datele obţinute permit să se atribuie oxidului de fier hidratat, utilizat la prepararea catalizatorilor de tip feritic următoarea formulă:




care, supus tratamentului termic, se descompune în felul următor:



$$\cdot x\,H_2O \xrightarrow{t^\circ C} Fe_2O_3 + (1 + x\,H_2O)$$

În cazul de faţă, ţinînd cont de pierderea totală în greutate a probei supuse analizei, care este de 15,68%, valoarea lui $x = 0{,}65$ moli şi, deci, oxidul de fier hidratat folosit de autori corespunde formulei globale:

$$Fe_2O_3 \cdot 1{,}65\ H_2O$$

## 2. Analiza termogravimetrică a MgO

Analizat termogravimetric, MgO tip I a condus la obţinerea curbelor caracteristice DTA şi TG redate în figura 2.

Pierderea totală în greutate a probei, pe domeniul de temperatură 20—1000°C, este de 11,90%, ea producîndu-se majoritar în domeniul de temperatură de 20—400°C (curba 1).

Curba DTA (curba 2) prezintă un pic puternic endoterm la 380°C, care este datorat descompunerii termice a carbonatului bazic de magneziu conţinut în probă. După această transformare, cu creşterea temperaturii, oxidul de magneziu nu mai suferă nici o transformare termică. Picul endoterm de la 380°C este asociat, la aceeaşi temperatură, cu maximul de pe curba $\Delta G/\Delta t$, ceea ce indică faptul că pierderea în greutate a probei se produce majoritar la această temperatură cu o viteză foarte mare.

### *a. Prepararea catalizatorilor*

Catalizatorii din sistemul $MgO \cdot n\,Fe_2O_3$, pentru valori ale lui $n = 1, 2, 3, 4$ şi 5, au fost preparaţi prin omogenizarea umedă a celor doi oxizi într-un mojar mecanic. Amestecul final obţinut a fost uscat, extrudat şi apoi calcinat la temperaturi cuprinse între 600—1200°C.

Analiza chimică cantitativă a catalizatorilor obţinuţi, a indicat o bună concordanţă între compoziţia chimică stabilită teoretic şi cea obţinută practic, după cum se poate constata din tabelul 2.

**Tabelul 2**

COMPOZIŢIA CHIMICĂ A CATALIZATORILOR, FERITA DE MAGNEZIU, ÎN FUNCŢIE DE VALOAREA LUI *n*

| *n* | Formula globală | Compoziţia chimică | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | MgO, % gr. | | $Fe_2O_3$, %gr. | |
| | | teoretic | experimental | teoretic | experimental |
| | $Fe_2O_3$ | — | — | 100,00 | 99,85 |
| | MgO | 100,00 | 99,87 | — | — |
| 1 | $MgO \cdot Fe_2O_3$ | 20,00 | 19,96 | 80,00 | 79,87 |
| 2 | $MgO \cdot 2\,Fe_2O_3$ | 11,11 | 11,09 | 88,89 | 88,74 |
| 3 | $MgO \cdot 3\,Fe_2O_3$ | 7,69 | 7,65 | 92,31 | 92,17 |
| 4 | $MgO \cdot 4\,Fe_2O_3$ | 5,88 | 5,84 | 94,12 | 93,98 |
| 5 | $MgO \cdot 5\,Fe_2O_3$ | 4,76 | 4,72 | 95,24 | 95,11 |

### *b. Testarea catalizatorilor, ferită de magneziu, din sistemul $MgO \cdot n\,Fe_2O_3$*

Pentru selectarea catalizatorului de compoziţie optimă (pentru stabilirea valorii optime a lui *n*), testele de activitate s-au efectuat, pentru toţi catalizatorii, în condiţii identice, într-o instalaţie de laborator, într-un reactor integral în flux de reactant, cu strat fix de catalizator, la presiune atmosferică, astfel:

— 5 $cm^3$ catalizator;
— $V_v = 600\ h^{-1}$ (calculată per butene);
— raport molar butene: oxigen: abur = 1:0,9:15;
— domeniul temperaturii de reacţie = 400—540°C;

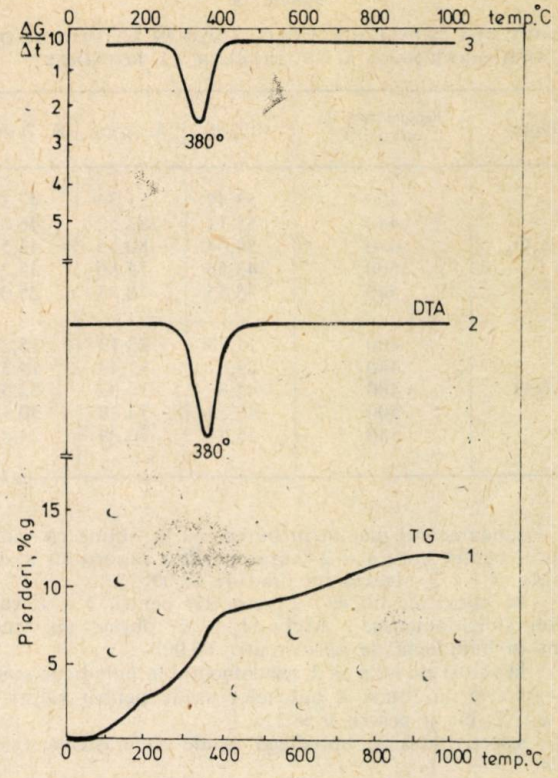



Fig. 2. Curbele caracteristice DTA, TG şi $\Delta G/\Delta t$ ale MgO.

Butenele utilizate în reacţia-test au fost de provenienţă industrială şi au avut următoarea compoziţie:

| | |
|---|---|
| — propan | 0,012% gr. |
| — propenă | 0,063% gr. |
| — *n*-butan | 10,000% gr. |
| — izopentan | 0,408% gr. |
| — butenă-1 | 29,600% gr. |
| — izobutenă | 1,715% gr. |
| — *trans*-butenă-2 | 32,750% gr. |
| — *cis*-butenă-2 | 25,027% gr. |
| — butadienă | 0,125% gr. |

Amestecul de reacţie a fost analizat cromatografic şi din distribuţia produşilor s-a calculat: conversia totală a butenelor ($C$), randamentul în butadienă ($R$) şi selectivitatea în butadienă ($S$), valori ce caracterizează activitatea catalitică a catalizatorului.

În vederea stabilirii modului de comportare individuală a materiilor prime utilizate la prepararea catalizatorilor, în reacţia de oxidehidrogenare a *n*-butenelor la butadienă, s-au testat, în aceleaşi condiţii cu ale catalizatorilor, cei doi oxizi $Fe_2O_3$ şi, respectiv, MgO. Rezultatele obţinute în urma acestor teste sînt redate în tabelul 3.

Datele prezentate în tabelul 3 indică o activitate catalitică superioară a $Fe_2O_3$, comparativ cu a MgO; temperatura optimă de reacţie este de 400—460°C pentru $Fe_2O_3$, cînd se obţine randament în butadienă de 46,00—47,00%; pentru MgO, temperatura optimă de reacţie este mai mare, respectiv 480—500°C, cînd se obţine randament în butadienă de 30,00—32,00%. Pentru ambele probe se constată că odată cu creşterea temperaturii de reacţie conversia totală a butenelor scade; acelaşi aspect este valabil şi pentru selectivitate.

Catalizatorii de tip feritic — ferita de magneziu — din sistemul $MgO \cdot n\,Fe_2O_3$, pentru $n = 1, 2, 3, 4$ şi 5, au fost testaţi, în condiţiile menţionate, la temperatura de reacţie de 480°C, în vederea stabilirii compoziţiei chimice optime, şi a valorii optime a lui *n*, care asigură catalizatorului randamentul maxim în butadienă.

Rezultatele obţinute sînt prezentate în figura 3, de unde se pot trage următoarele concluzii:

**Tabelul 3**

ACTIVITATEA CATALITICĂ A $Fe_2O_3$ și MgO ÎN REACȚIA DE OXIDEHIDROGENARE A *n*-BUTENELOR LA BUTADIENĂ

| Proba | Temperatura de reacție, °C | C,% gr. | S, % gr. | R, % gr. |
|---|---|---|---|---|
| $Fe_2O_3$ | 400 | 55,47 | 85,34 | 47,33 |
| | 440 | 55,11 | 83,52 | 46,02 |
| | 480 | 54,04 | 80,55 | 43,52 |
| | 500 | 43,83 | 75,86 | 33,24 |
| | 540 | 35,55 | 70,43 | 25,03 |
| MgO | 400 | 18,33 | 83,19 | 15,24 |
| | 440 | 23,42 | 82,49 | 19,31 |
| | 480 | 42,83 | 76,02 | 32,55 |
| | 500 | 40,54 | 74,49 | 30,19 |
| | 540 | 35,44 | 70,09 | 24,83 |

— randamentul maxim în butadienă se obține cu catalizatorul pentru care $n = 2$ (corespunzător raportului atomic Fe:Mg = 4:1), valoarea lui fiind de 67,00%;

— la valori ale lui $n < 2$, respectiv pentru $n = 1$, cazul feritei stoichiometrice — $MgFe_2O_4$ —, se obține un randament în butădienă de aproximativ 65,00%;

— la valori ale lui $n > 2$, randamentul în butadienă scade;

— conversia totală a butenelor scade pentru valori ale lui $n < 2$, cît și pentru $n > 2$;

— selectivitatea în butadienă scade cu creșterea valorii lui $n$;

— pentru întreaga serie de catalizatori, randamentul, selectivitatea și conversia totală a butenelor au valori mai mari, comparativ cu probele individuale.

Rezultatele obținute în urma acestor testări indică valoarea optimă a lui $n = 2$, pentru care catalizatorul are compoziția chimică optimă care îi asigură activitatea catalitică maximă. În acest caz catalizatorul conține, pe lîngă ferita de magneziu —$MgFe_2O_4$—, și o cantitate de 44,44% $Fe_2O_3$ în exces.

În vederea stabilirii temperaturii optime de reacție, catalizatorul cu compoziția chimică optimă, $MgO \cdot 2\ Fe_2O_3$, a fost testat pe domeniul de temperatură de reacție de : 400, 440, 480, 500 și 540°C, în condițiile optime de reacție. Rezultatele obținute sînt redate în figura 4.

Din figură se poate stabili că temperatura optimă de reacție de dehidrogenare oxidativă a *n*-butenelor la butadienă pentru catalizatorul feritic $MgO \cdot 2\ Fe_2O_3$, este de 480°C, cînd se obține randament în butadienă de 67,00 %. Temperaturi de reacție mai mari sau mai mici de 480°C conduc la valori mai mici ale randamentului în butadienă.

## II. Concluzii

Din cercetările experimentale efectuate în vederea stabilirii activității catalizatorului de tip feritic, $MgO \cdot n\ Fe_2O_3$, în reacția de oxidehidrogenare a *n* — butenelor la butadienă, în funcție de compoziția sa chimică, se pot trage următoarele concluzii:

— activitatea catalitică a sistemului $MgO \cdot n\ Fe_2O_3$ (pentru $n = 1, 2, 3, 4$ și 5) este superioară, pentru orice valoare a lui $n$, față de a probelor individuale;

— catalizatorul de compoziție optimă este acela pentru care $n = 2$, adică în cazul în care raportul atomic Fe:Mg este de 4:1;

— catalizatorul de compoziție optimă conține, pe lîngă ferita de magneziu — $MgFe_2O_4$ —, și o cantitate de 44,44% $Fe_2O_3$ în exces;

— temperatura optimă de reacție este de 480°C.

Rezultatele acestor cercetări conduc la concluzia generală că activitatea specifică a catalizatorului ferită de magneziu $MgO \cdot n\ Fe_2O_3$, în reacția de oxidehidrogenare a *n* — butenelor la butadienă, depinde de compoziția sa chimică, respectiv de valoarea lui $n$, de condițiile de reacție, cît și de structurile active formate în masa de catalizator prin tratament termic, prin reducere și în timpul funcționării acestuia în mediul de reacție.

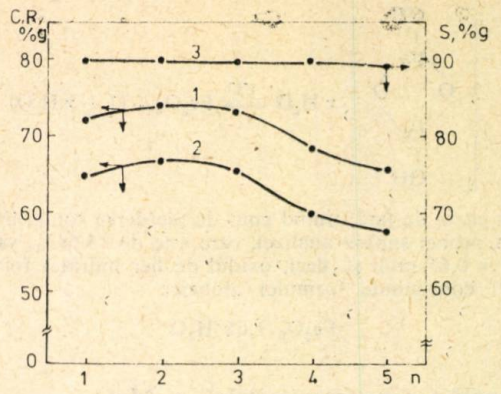



Fig. 3. Activitatea sistemului catalitic $MgO \cdot nFe_2O_3$, în reacția de oxidehidrogenare a *n*-butenelor la butadienă, în funcție de valoarea lui $n$; temperatura de reacție = 480°C: *1* — conversie totală *n* — butene; *2* — randament în butadienă; *3* — selectivitate în butadienă.

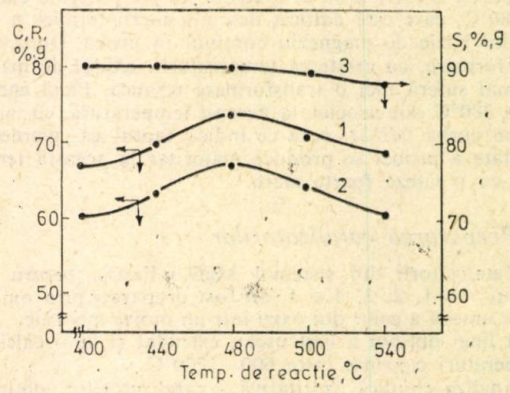



Fig. 4. Activitatea catalitică a catalizatorului $MgO.2Fe_2O_3$ în funcție de temperatura de reacție: *1* — conversie totală *n* — butene; *2* — randament în butadienă; *3* — selectivitate în butadienă.

**Bibliografie**


1. CARES, W. R. și HIGHTOWER, W. J., J. Catal., **23**, 1971, p. 193.
2. MASSOTH, E. F. și SCARPIELO, A. D., J. Catal., **21**, 1971, p. 294.
3. GIBSON, M. A. și HIGHTOWER, J. W., J. Catal., **41**, 1976, p. 420.
4. BATIST, P. H. și SCHUIT, G. C. A., J. Catal., **12**, 1986, p. 45.
5. BONTRY, P., MONTORNAL, R. și WRZYSZCS, J., J. Catal., **13**, 1969, p. 75.
6. HASEN, G. P., DEEL, R. K. și PETERS, D. W., Oil Gas. J., **69**, nr. 31, 1971, p. 60.
7. NEWMAN, C. F., Ind. Eng. Chem., **62**, nr. 5, 1970, p. 42.
8. PILZER, W. E., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **11**, 1972, p. 299.
9. SIMONS, J. G. T., HONTMAN, N. P. și SCHUIT, G. C. A., J. Catal., **23**, 1971, p. 1.
10. MARGOLIS, YA. L., J. Catal., **21**, 1971, p. 93.
11. * * * Brevet S.U.A., 3 458 289, 1965.
12. * * * Brevet S.U.A., 3 433 600, 1965.
13. * * * Brevet S.U.A., 3 210 436, 1962.
14. * * * Brevet S.U.A., 3 308 200, 1965.
15. * * * Brevet S.U.A., 3 316 320, 1965.
16. * * * Brevet S.U.A., 3 359 343, 1965.
17. * * * Brevet S.U.A., 3 382 290, 1967.
18. SUKIN, V. P., VENIAMINOV, S. A. și BORESKOV, G. K., Kinetika i Kataliz, **12**, nr. 3, 1971, p. 621.
19. ANIMOSOV, D. A., SAZONOV, A. L. și VENIAMINOV, S. A., Kinetika i Kataliz, **12**, nr. 3, 1971, p. 608.
20. VENIAMINOV, S. A., SAZONOVA, N. N. și ALFEROV, N. I., Kinetika i Kataliz, **15**, nr. 6, 1974, p. 1 500.
21. KEMBALL, C., LEACH, F. H. și SHANNON, R. I., J. Catal., **29**, 1973, p. 99.
22. ANDRUSKIEVICI, M. M., BUIANOV, A. R., TIMOȘENKO, I. V. și SPIVAK, I. S., Kinetika i Kataliz, **11**, nr. 6, 1970, p. 1 419.
23. SUKIN, V. P., VENIAMINOV, S. A. și BOREȘKOV, G. K., Kinetika i Kataliz, **12**, nr. 3, 1971, p. 621.
24. RENNARD, R. J., INNES, R. A. și SWIFT H. E., J. Catal., **30**, 1973, p. 128.
25. OKAMOTO, G., Saton Electrochim. Acta, **12**, nr. 9, 1967, p. 1 287.
26. LODDING, W. și HAMMEL, L., Anal. Chem., **32**, 1960, p. 657.
27. FRENND, F., Ber. Dtsch. Keram. Ges., **42**, nr. 1, S 23, 1965, p. 102.
28. GARN, D. P. și FLASCHEN, A. S., Anal. Chem., **29**, 1957, p. 271.


**Intrat în redacție: 25. VII, 1990.**

IULIAN STANCIU
LAMBRACHI PAPAHAGI
RADU AVRAM
CONSTANTIN CRISTESCU
ILEANA DUȚĂ
DUMITRU SAVU

# Aspecte privind sulfoxidarea *n*-alcanilor

C.Z.: 547.2:546.22:66.994.3

*Lucrarea prezintă rezultatele cercetării în fază micropilot a tehnologiei de obținere a unei categorii de substanțe tensioactive anionice — n-alcansulfonații de sodiu — cu utilizări multiple în industria de auxiliari pe bază de agenți de suprafață și în industria de detergenți. Au fost stabilite concluzii importante privind cinetica și mecanismul reacțiilor de sulfoxidare. Din punct de vedere aplicativ, s-au determinat parametrii optimi pentru procedeul de sulfoxidare a n-alcanilor și s-au efectuat studii tehnologice pe o instalație micropilot.*

*The paper presents the results of the micropilot study of the obtaining of a class of anionic surfactants-sodium n-alkanesulphonates with wide applications in the industry of auxiliaries based on surfactants and in the industry of the detergents. Important conclusions regarding the kinetics and the mechanism of the sulphoxidation reactions are drawn. The optimum parameters have been determined for the n-alkanes sulphoxidation process and technological studies have been done on a micropilot plant.*

*Работа представляет результаты исследования на микропилоте технологии получения категории анионных поверхностно активных веществ — n— алкансульфонатов натрия с многочисленными применениями в промышленности вспомогательных веществ на основе поверхностноактивных агентов и в промышленности детергентов. Установлены важные заключения относительно кинетики и механизма реакций сульфоксидирования с мочки зрения приложения определились оптимальные параметры для способа сульфоксидирования н-алканов и осеществились технолгические изучения на микропилоте.*

Reacția de sulfoxidare — atacul direct al catenei *n*-parafinelor de către $SO_2$ și $O_2$ — face parte din categoria reacțiilor fotochimice, ea având loc numai sub acțiunea unei radiații cu energie suficient de ridicată pentru a declanșa procesul radicalic înlănțuit.

Introducerea grupei sulfonice (—$SO_3H$) direct la atomul de carbon al lanțului *n*-parafinic, decurge cu probabilități egale pentru toți atomii de carbon secundari echivalenți pozițional. Produsul primar al reacției îl reprezintă un amestec de acizi *n*-alchilsulfonici secundari izomeri (circa 90% din totalul obținut) și acizi *n*-alchilsulfonici primari. Prin neutralizarea acizilor *n*-alchilsulfonici se obțin *n*-alchilsulfonați, substanțe tensioactive din clasa agenților de suprafață anionici având însușiri superficial active și grad ridicat de biodegradabilitate (mai ales pentru catene de o anumită lungime), care le conferă interes aplicativ în industria de detergenți și auxiliari.

Ing. IULIAN STANCIU, Institutul de Cercetări Chimice — București.
Dr. ing. LAMBRACHI PAPAHAGI, dr. ing. RADU AVRAM, tehn. CONSTANTIN CRISTESCU, subing. ILEANA DUȚĂ și dr. ing. DUMITRU SAVU, Institutul Politehnic — București, Facultatea de Chimie Industrială.

Tabloul simplificat al mecanismului reacției, elucidat prin lucrările lui Graf [1, 2], Orthner [3], Asinger [4—9] este următorul:

$$RH + SO_2 + O_2 + H_2O \xrightarrow{h\nu} RSO_3H + H_2SO_4$$

a. Reacția înlănțuită:

$$R^{\cdot} + SO_2 \longrightarrow RSO_2^{\cdot}$$

$$RSO_2^{\cdot} + O_2 \longrightarrow RSO_2-O-O^{\cdot}$$

$$RSO_2-O-O^{\cdot} + RH \longrightarrow RSO_2-O-OH + R^{\cdot}$$

$$RSO_2-O-OH \xrightarrow{h\nu} RSO_2-O^{\cdot} + HO^{\cdot}$$

$$RSO_2-O^{\cdot} + RH \longrightarrow RSO_2-OH + R^{\cdot}$$

$$RH + HO^{\cdot} \longrightarrow H_2O + R^{\cdot}$$

b. Întrerupere:

$$RSO_2-O-OH + SO_2 + H_2O \longrightarrow RSO_3H + H_2SO_3$$

Ca reacție secundară se poate cita:

$$RSO_3H + n\,SO_2 + n/2\,O_2 \xrightarrow{h\nu} R(SO_3H)_{n+1}$$

Singura fază rămasă la momentul respectiv neelucidată a fost procesul primar de inițiere și apariție a radicalilor din hidrocarbură. Elucidarea acestei faze aparține lucrărilor japonezilor O g a t a și I z a w a [10] și ale altor cercetători [11, 12], lucrări completate de cercetători de la firma Hoechst [13].

În prima etapă are loc excitarea electronică a dioxidului de sulf:

$$SO_2 \xrightarrow{h\nu} SO_2^*$$

Energia speciei excitate $SO_2^*$, aproximativ 95 kcal/mol, depășește cu mult energia legăturii carbon-hidrogen din grupele $-CH_2-$ și este apropiată de energia aceleiași legături din grupele metil marginale. Din acest motiv, se vor forma cu precădere radicali centrați pe atomii de carbon secundari și, deci, vor apărea în proporție mai mare acizii sulfonici secundari (experimental s-a dovedit că raportul acizi sulfonici secundari/primari = 8/1).

Procesul de rupere a legăturii carbon-hidrogen se poate face direct, într-o singură fază, sau după degajare de căldură:

$$RH + SO_2^* \longrightarrow R^{\cdot} + H^{\cdot} + SO_2$$

$$RH^* + SO_2 \longrightarrow R^{\cdot} + H^{\cdot} + SO_2$$

A fost propusă și faza moleculară a procesului primar, prin apariția $SO_3$ în urma oxidării fotochimice a $SO_2$ dar ponderea acestei faze, confirmată și ea experimental, este foarte mică:

$$SO_2 + 1/2\ O_2 \xrightarrow{h\nu} SO_3 \xrightarrow{h\nu} SO_3^*$$

$$RH + SO_3^* \longrightarrow RSO_3H$$

**Partea experimentală**

În lucrarea efectuată, s-a căutat să se stabilească spectrul de absorbție în ultraviolet al $SO_2$ tehnic gazos cu care s-a lucrat (fig. 1).

Se constată că $SO_2$ prezintă două maxime de absorbție:

— primul în ultravioletul de vid (Schuman), la circa 195 nm, datorită electronilor care absorb o cuantă u.v. și trec în stare energetică superioară, corespunzătoare orbitalului de antilegătură;

— al doilea apare la o lungime de undă mai mare (285—287 nm) și se datorește absorbției radiației de către electronii din orbitalul de nonlegătură a oxigenului și excitarea lor pînă la nivelul energetic al orbitalului de antilegătură.

Absorbind radiații ultraviolete cu lungimea de undă de 285 nm, molecula de $SO_2$ trece într-o stare excitată $SO_2^*$, cu energie ridicată.

S-a trecut apoi la examinarea spectrală a $SO_2$ în prezența *n*-parafinelor ($C_{13}$—$C_{16}$), stabilindu-se în acest fel domeniul lungimii de undă necesar în experimentări, folosind reactanții utilizați industrial (sulfoxidarea, ca orice reacție fotochimică, oferă posibilitatea de a se realiza chiar în cuva spectrofotometrului, putîndu-se simula situația reală din reactorul fotochimic, cel puțin în privința absorbției radiației).

În figura 2 se prezintă spectrul electronic al *n*-parafinelor $C_{19}$—$C_{23}$ în prezența și absența $SO_2$. Se observă că *n*-parafinele tehnice $C_{19}$—$C_{23}$ sînt practic complet transparente la radiațiile ultraviolete.

Apare net maximul de absorbție al $SO_2$, la circa 290 nm, cu o extincție cu atît mai mare, cu cît crește concentrația lui (se observă și dispariția structurii fine a spectrului).

În figura 3 este prezentat schematic, în secțiune, reactorul fotochimic experimental. Reactorul este tip eterogen (gaz—lichid) în contracurent, avînd o funcționare continuă. Sursa de radiații ultraviolete (o lampă cu vapori de mercur) este plasată axial într-un tub din sticlă „Uviol" care asigură un coeficient de transmisie de circa 60% a radiației utile (lampa emite în domeniul 270—360 nm, are un flux radiant efectiv de 25 W și o emisie de circa $4{,}5—6 \cdot 10^{19}$ fotoni/s.

Experimentele au vizat în primul rînd produsul de reacție, care conține: acizi monosulfonici, acizi polisulfonici (în special disulfonici), acid sulfuric, apă și dioxid de sulf dizolvat.

Parametrii reacției de sulfoxidare sînt numeroși și includ caracteristicile constructive ale reactorului,

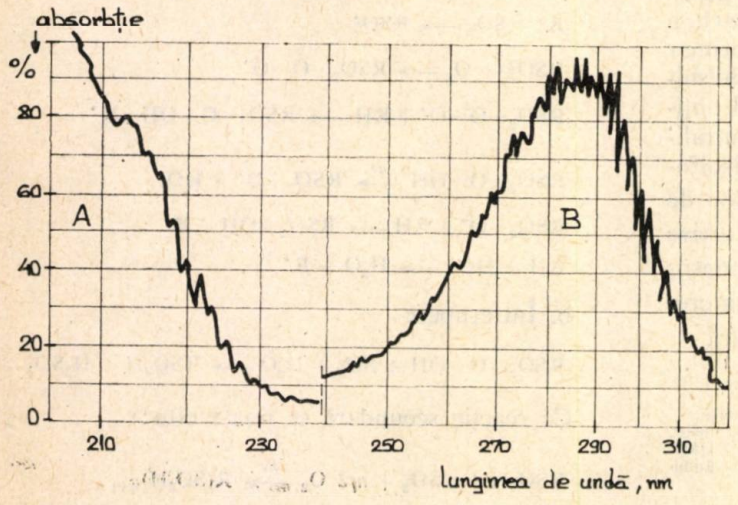



Fig. 1. Spectrul de absorbție în ultraviolet a bioxidului de sulf gazos:
Banda *A* — tranziție electronică Π—Π*, $\lambda < 200$ nm; banda *B* — tranziție electronică $n \rightarrow \Pi^*$, $\lambda = 285{,}5—287{,}1$ nm.

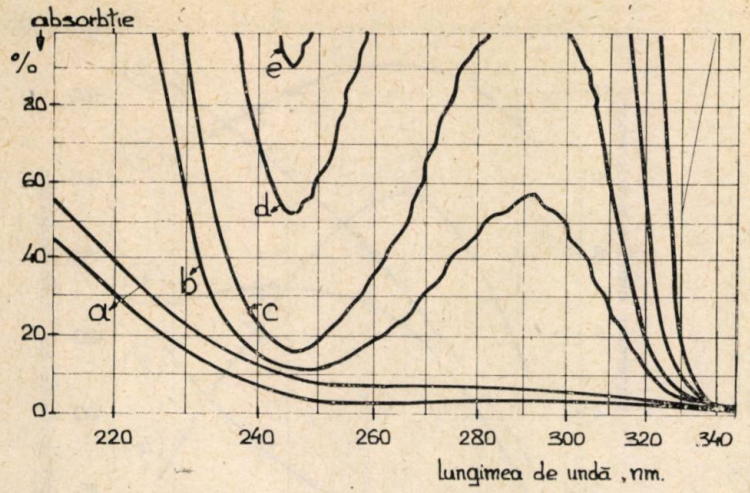



Fig. 2. Spectrul de absorbție în ultraviolet a *n*-parafinelor tehnice $C_{13}$—$C_{19}$ în absența și în prezența dioxidului de sulf:
*a* — *n*-parafine tehnice $C_{13}$—$C_{19}$; *b* — *n*-parafine cu 0,1% $SO_2$; *c* — *n*-parafine cu 0,2% $SO_2$; *d* — *n*-parafine cu 0,35% $SO_2$; *e* — *n*-parafine cu 0,5% $SO_2$.

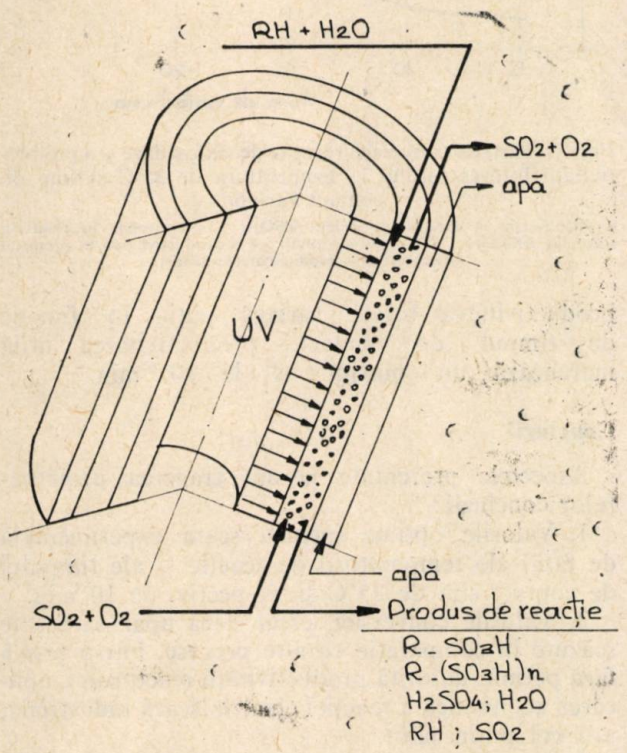



Fig. 3. Principiul de funcționare a fotoreactorului.

caracteristicile sursei radiante, precum și parametrii de reacție propriu-ziși.

Deoarece intermediarul principal de reacție, acidul alchilpersulfonic, este instabil termic peste 50°C, apare ca prim parametru important temperatura de reacție. De asemenea, întrucît acizii monosulfonici formați sînt solubili în hidrocarburi și pot suferi rapid reacții de polisulfonare, este necesară evacuarea lor din zona activă a lămpii UV, apărînd al doilea parametru important, timpul de contact.

În figura 4 sînt prezentate variațiile concentrațiilor acizilor monosulfonici în produsul sulfoxidat brut (acizi mono-, polisulfonici și acid sulfuric) în condiții izoterme, parametrul variabil fiind timpul de contact. Se observă imaginea unei familii de curbe

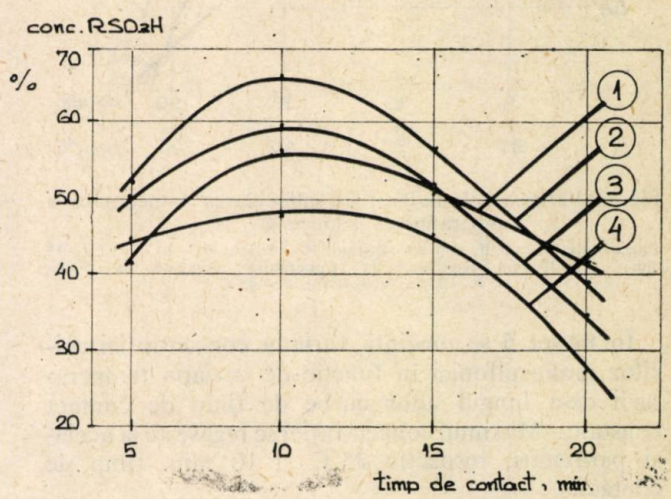



Fig. 4. Variația concentrației acizilor alcanmonosulfonici în produsul sulfoxidat brut, la temperatură constantă, în funcție de valoarea timpului de contact:
Izoterme de reacție: *1* — 30°C; *2* — 35°C; *3* — 40°C; *4* — 45°C.

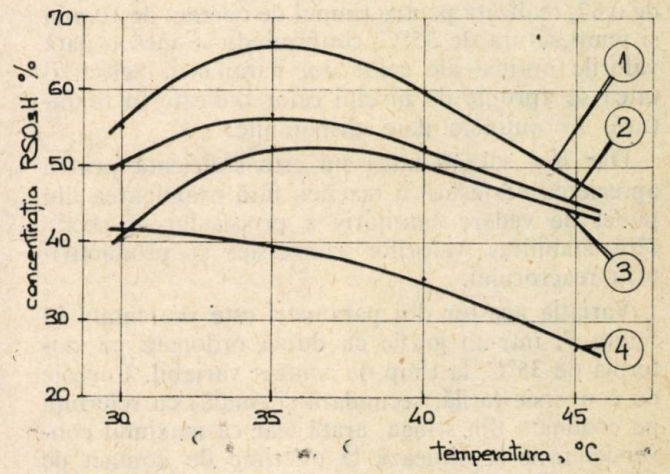



Fig. 5. Variația concentrației acizilor alcanmonosulfonici în produsul sulfoxidat brut, la timp de contact constant, în funcție de valoarea temperaturii de reacție:
Timp de contact: 1—5 min; 2—10 min; 3—15 min; 4—20 min.

cu un maxim la valoarea de 10 min a timpului de contact. Concentrația maximă în produs util se obține pe izoterma de 35°C.

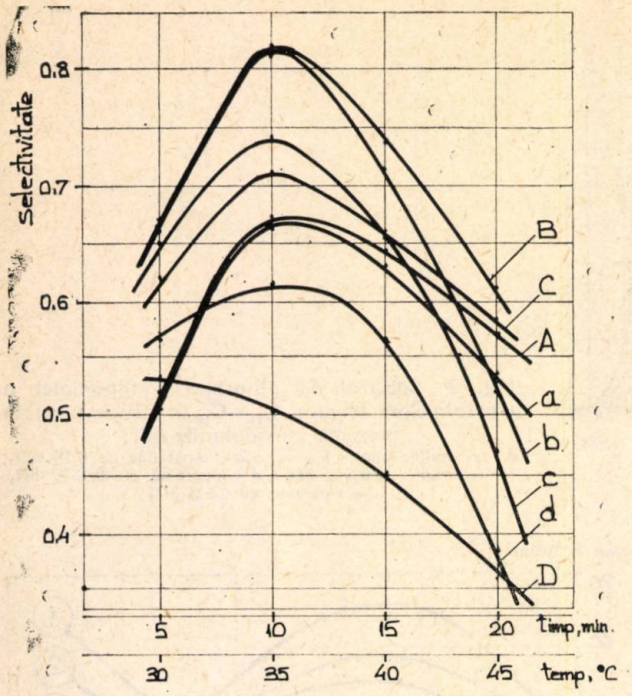



Fig. 6. Variaţia selectivităţii la sulfoxidarea fotochimică a *n*-parafinelor tehnice $C_{13}-C_{19}$.

Selectivitate la timp de contact constant: *A* — 5 min: *B* — 10 min; *C* — 15 min; *D* — 20 min. Selectivitate la temperatură constantă: *a* — 30°C; *b* — 35°C; *c* — 40°C; *d* — 45°C.

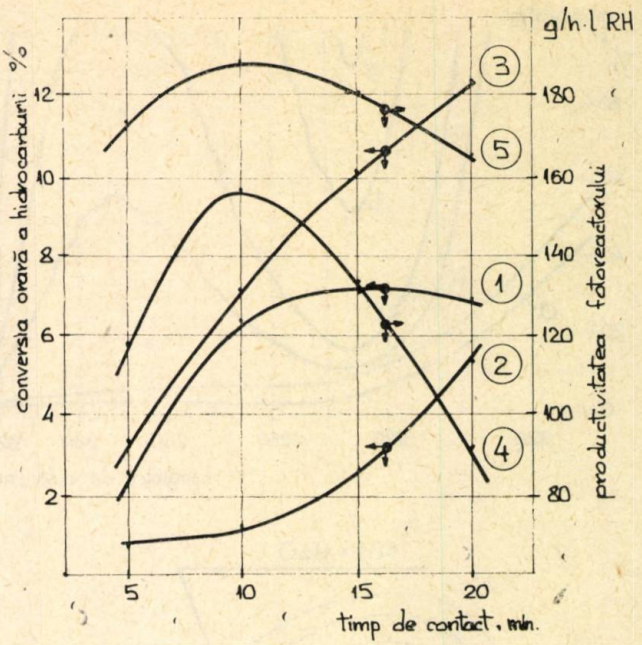



Fig. 7. Variaţia conversiei reacţiei de sulfoxidare şi a productivităţii fotoreactorului la temperatura de 35°C şi timp de contact variabil:

*1* — Conversia în produsul principal $RSO_3H$; *2* — conversia în produsul secundar $R(SO_3)H$ ; *3* — conversia totală; *4* — productivitatea în produsul principal; *5* — productivitatea totală.

În figura 5 se prezintă variaţia concentraţiei acizilor monosulfonici în funcţie de variaţia temperaturii de-a lungul unor curbe de timp de contact constant. Maximul concentraţiei se regăseşte la aceiaşi parametri, respectiv 35°C şi 10 min. timp de contact.

În continuare (fig. 6), sînt prezentate selectivităţile la timp de contact constant şi la temperatură constantă, maximul fiind o selectivitate (raportul între acizii monosulfonici şi total acizi sulfonici) de 0,82, realizată pentru timpul de contact de 10 min şi temperatura de 35°C, confirmîndu-se încă o dată valorile optime ale celor doi parametri. Selectivitatea se apropie de nivelul celor indicate în literatură, în puţinele date disponibile.

Dar nici selectivitatea nu este suficientă pentru aprecierea desfăşurării reacţiei, fără examinarea din punct de vedere cantitativ a procesului, respectiv fără stabilirea valorilor conversiei şi productivităţii reactorului.

Variaţia acestor doi parametri este prezentată în figura 7, într-un grafic cu dublă ordonată pe izoterma de 35°C, la timp de contact variabil. Curbele de conversie (utilă, secundară şi totală) cu referinţă pe ordonata din stînga, arată clar că maximul conversiei utile se situează la un timp de contact de 15 min şi nu la 10 min. Ţinînd seama însă, că la 15 min timp de contact se înregistrează un spor de conversie de numai 1% faţă de timpul de 10 min, iar, în schimb, conversia la acizi polisulfonici creşte de circa 3 ori, se va lucra în condiţii optime la timpul de 10 min.

În sfîrşit, productivitatea fotoreactorului (curbele cu referinţă pe ordonata din dreapta) arată că, deşi productivitatea totală variază puţin în funcţie de timpul de contact, productivitatea utilă marchează un maxim net la 10 min.

## Concluzii

Aspectele prezentate permit tragerea următoarelor concluzii:

1. Valorile optime (pentru scara experimentală de faţă) ale temperaturii de reacţie şi ale timpului de contact sînt de 35°C şi, respectiv, de 10 min.

2. Valorile conversiei, chiar dacă apar ca foarte scăzute în comparaţie cu alte procese, într-o primă fază permit, datorită productivităţii reactorului, aplicarea economică a reacţiei chiar la scară industrială, sau cel puţin pilot.

3. Impedimentul major îl reprezintă unele modificări ale regimului optim odată cu modificarea scării experimentale, de aceea, în cazul sulfoxidării, este necesară modelarea la scări consecutiv mai mari pentru a se putea deduce o lege de variaţie a parametrilor utili.

**Bibliografie**

1. GRAF, R. Liebigs Ann., **79**, 1952, p. 578.
2. GRAF, R. Liebigs Ann., **60**, 1952, p. 578.
3. ORTHNER, L., Angew Chem., **61**, 1950, p. 304.
4. ASINGER, F. şi FELL, B., Erdöl Kohle, **18**, 1965, p. 273.
5. ASINGER, F. şi GEISELER, G., Ber., **89**, 1965, p. 1037.
6. ASINGER, F., Ber., **98**, 1965, p. 2154.
7. ASINGER, F., ,,Chemie und Technologie der Paraffin Kohlenwasserstoffen'', Akademie Verlag, Berlin, 1956.
8. ASINGER, F. şi NAGATZ, H., J. Parkt., **2**, 1956, p. 37.
9. ASINGER, F., ,,Paraffins Chemistry and Technology'', Pergamon Press, 1967.
10. OGATA, Y şi IZAWA, Y., Tetrahedron Letters, **21**, 1965, p. 1349.
11. GOOD, A., şi THYNNE, J., J. Appl. Chem., **18**, 1968, p. 229.
12. BERTRAM, D., Chemien Monographien, **42**, 1962, p. 661.
13. * * * Simpozion ,,Hostapur der Waschrohstoff der dritte Generation, Technische Spezifikation, Hoechst, A. G. Bucureşti, 1978.
14. * * * Brevet R.F.G., nr. 2 480.266, 1981

**Intrat în redacţie: 18.IV.1990**

EUGEN PINCOVSCHI
EUGEN ION SĂLCIANU

# Echilibrul chimic în procesele de reducere a dioxidului de sulf

## III. Reducerea dioxidului de sulf cu oxid de carbon. Influența concentrației inițiale a dioxidului de sulf*.

C.Z.: 546.22−31:66.094.1

*Sînt prezentate, comparativ, rezultatele calculelor privind compoziția la echilibru a sistemului $SO_2$—$CO$ în care conținutul de dioxid de sulf variază în limite largi (0,02—2% vol). De asemenea, este analizată compoziția la echilibru a sistemului $SO_2$—$COS$ în condițiile variației raportului molar $COS/SO_2$ (1,7÷3) și a concentrației inițiale a dioxidului de carbon (0—18% vol.). Pentru calcule a fost utilizată metoda numerică RAND, modificată pentru sisteme multicomponente eterogene, cu faza condensate pure.*

*The paper deals with the calculation of the equilibrium composition of the $SO_2$—$CO$ system taking into account the variation of the initial concentration of the sulphur dioxide (0,02—2% vol.). The equilibrium of the $SO_2$—$COS$ system is also analysed, considering the variation of the $COS/SO_2$ ratio (1.7÷3) and of the $CO_2$ initial concentration (0—18% vol.). The RAND numerical method modified for multicomponent heterogeneous systems with pure condensate phases was used.*

*В работе представлены сравнительно результаты расчетов относительно состава при равновесии системы $SO_2$—$CO$ в которой содержание двуокиси серы колеблется в широких пределах (0,02—2% об.) также анализируется состав при равновесии системы $SO_2$—$COS$ в условиях изменения молярного соотношения $COS/SO_2$ (1,7—3) и начальной концентрации двуокиси углерода (0—18% об). Для расчетов использовался численный метод, RAND модифицированный для многокомпонентных неоднородных систем с чистыми конденсированными фазами.*

Într-o lucrare anterioară [1] s-a studiat influența diverșilor componenți ($CO_2$, $H_2O$, NO, $O_2$) asupra compoziției la echilibru a sistemului $SO_2$—CO, concentrația dioxidului de sulf menținîndu-se constantă (0,2%). Pentru a pune în evidență influența concentrației inițiale a dioxidului de sulf asupra compoziției la echilibru a sistemului $SO_2$—CO, au fost efectuate calcule folosind metoda RAND [2] pentru amestecuri conținînd 0,02—2% $SO_2$. Rezultatele au fost comparate cu cele obținute anterior [1].

Au fost considerate ca specii chimice posibile participante la sistemul de reacție $SO_2$—CO: $C_{grafit}$, $S_{liq}$, $S_{(g)}$, $S_{2(g)}$, $S_{3(g)}$, $S_{4(g)}$, $S_{5(g)}$, $S_{6(g)}$, $S_{7(g)}$, $S_{8(g)}$, $SO_{(g)}$, $SO_{2(g)}$, $CO_{(g)}$, $CO_{2(g)}$, $COS_{(g)}$, $CS_{2(g)}$, $H_2O_{(vap)}$, $H_2S_{(g)}$, $NO_{(g)}$, $O_{2(g)}$, $H_{2(g)}$ și $N_{2(g)}$. Rezultatele calculelor au fost prelucrate urmărindu-se influența diverșilor factori asupra gradului de transformare a dioxidului de sulf în sulf elementar și în compuși toxici remanenți ($SO_2$, COS, $CS_2$ și $H_2S$). În acest mod, aria informațională privind sistemul $SO_2$—CO a fost considerabil lărgită în comparație cu datele existente în literatură [3—7].

Pentru speciile chimice participante la sistemul de reacție $SO_2$—CO au fost utilizate date termochimice relativ recente [8, 9].

### Influența raportului molar $CO/SO_2$

Au fost luate în calcul rapoarte molare, $r = CO/SO_2$, avînd valorile 1,5:1; 1,8:1, 2:1, 2,2:1, 2,5:1 și 3:1, pentru sisteme conținînd 0,02, 0,2 și 2% $SO_2$. În toate cazurile, domeniul de temperaturi investigat s-a menținut același (150÷900°C).

În figurile 1, 2 și 3 este prezentată influența temperaturii și a raportului molar $r$ asupra gradului de transformare a dioxidului de sulf în sulf elementar. Se constată că pentru $r \leqslant 2$ gradul de transformare a dioxidului de sulf elementar scade cu creșterea temperaturii. Pentru rapoarte molare $r > 2$,

Nota a II-a a fost publicată în Rev. Chim. (București), 38, nr. 2, 1987, p. 113.

Prof. dr. ing. EUGEN PINCOVSCHI și ing. EUGEN ION SĂLCIANU
Institutul Politehnic — București. Facultatea de Chimie Industrială.

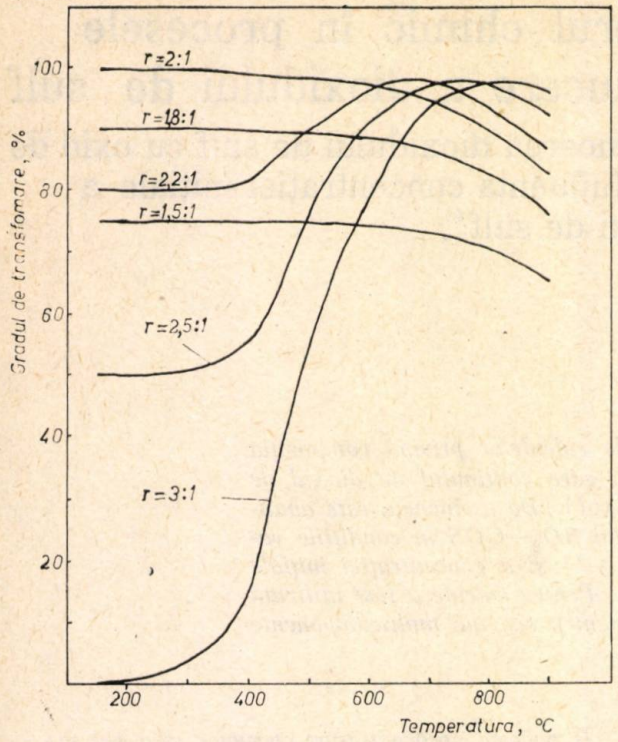



Fig. 1. Variația gradului de transformare a $SO_2$ în sulf elementar, cu temperatura, pentru diferite rapoarte molare $r(r = CO/SO_2)$ și 0,02% $SO_2$ inițial.

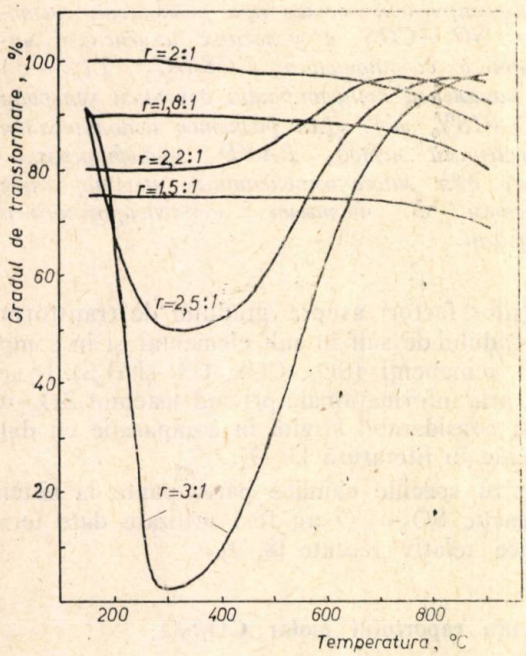



Fig. 2. Variația gradului de transformare a $SO_2$ în sulf elementar, cu temperatura, pentru diferite rapoarte molare $r(r = CO/SO_2)$ și 0,2% $SO_2$ inițial [1].

gradul de transformare crește cu creșterea temperaturii (începînd cu 300—400°C), valori maxime atingîndu-se în domeniul 700—900°C.

Datele privind compoziția la echilibru arată că, în condițiile temperaturilor mici, este posibilă prezența în sistemul de reacție, ca faze condensate

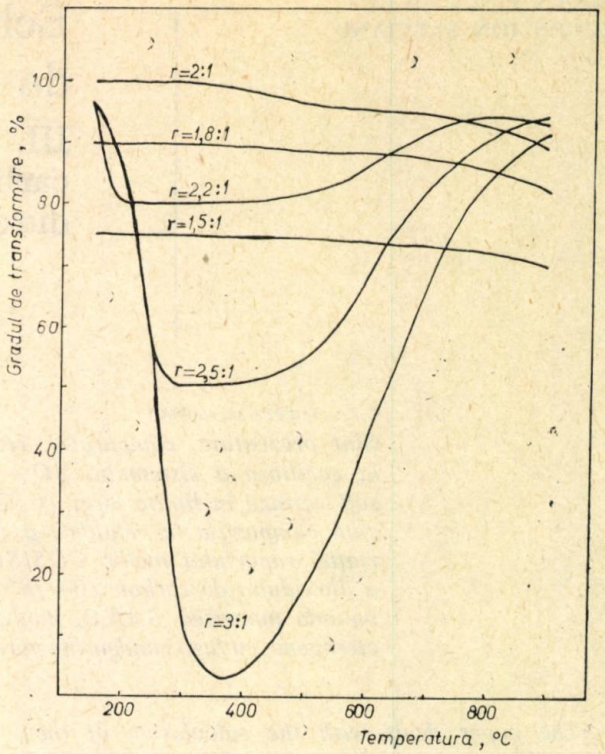



Fig. 3. Variația gradului de transformare a $SO_2$ în sulf elementar, cu temperatura, pentru diferite rapoarte molare $r(r = CO/SO_2)$ și 2% $SO_2$ inițial.

pure, a sulfului lichid și a carbonului. Formarea acestor specii chimice este favorizată de creșterea conținutului de dioxid de sulf în gazele inițiale și de creșterea raportului molar, $r = CO/SO_2$.

Pentru sistemele de reacție ce conțin inițial 0,02% $SO_2$, sulful lichid și carbonul-grafit nu apar. În cazul sistemelor de reacție care conțin inițial 0,2% $SO_2$ nu apare sulful lichid, dar apare carbonul. La 150°C, carbonul reprezintă aproximativ 8,2% din carbonul inițial conținut în oxidul de carbon, pentru $r = 2,5$, și 15,1%, pentru $r = 3$. La 200°C conținutul în carbon scade la 3,5%, pentru $r = 2,5$, respectiv la 11%, pentru $r = 3$.

Pentru sistemele cu 2% $SO_2$ apare sulful lichid la 150°C pentru toate rapoartele molare $CO/SO_2$ luate în calcul. Acesta reprezintă 56% din sulful inițial pentru $r = 1,5$, 71,5% pentru $r = 1,8$ și 81,55%, pentru $r = 2$ (valoare maximă) scăzînd ușor la 78,7% pentru $r = 2,2$ la 71,46%, pentru $r = 2,5$ respectiv, la 78,58%, pentru $r = 3$. În ceea ce privește carbonul, acesta apare la rapoarte molare suprastoichiometrice, reprezentînd, pentru $r = 2,5$, 9,4% din carbonul inițial, la 150°C, respectiv 7,3%, la 200°C. Pentru $r = 3$, aceste valori cresc la 16,1% la 150°C, la 14% la 200°C și la 2,1% la 300°C.

Valorile prezentate explică alura diferită a curbelor de variație a gradului de transformare a dioxidului de sulf în sulf elementar la temperaturi de 150—300°C și la rapoarte molare mai mari decît 2.

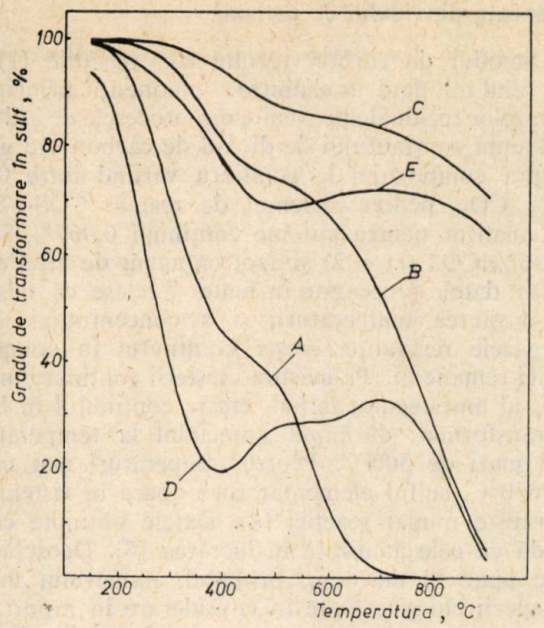



Fig. 4. Variația gradului de transformare a $SO_2$ în sulf elementar, cu temperatura, în prezența $CO_2$, $H_2O$ și $O_2$ ($r=2$): $A$ — 0,02% $SO_2$ + 0,04% CO + 14% $CO_2$ + 85,9% $N_2$; $B$ — 0,2% $SO_2$ + + 0,4% CO + 14% $CO_2$ + 85,4% $N_2$; $C$ — 2% $SO_2$ + 4% CO + + 14% $CO_2$ + 80% $N_2$; $D$ — 0,2% $SO_2$ + 1% $O_2$ + 2,4% CO + 14% $CO_2$ + + 1% $H_2O$ + 81,4% $N_2$; $E$ — 2% $SO_2$ + 1% $O_2$ + 6% CO + 14% $CO_2$ + + 1% $H_2O$ + 76% $N_2$.

Ca și în cazul examinat anterior [1], prezența $CO_2$, $H_2O$, $O_2$, NO determină scăderea gradului de transformare a $SO_2$ în sulf elementar. Rezultatele calculelor arată că gradul de transformare a dioxidului de sulf în sulf elementar, în prezența $CO_2$, $O_2$ și $H_2O$, scade cu scăderea concentrației inițiale a acestuia (fig. 4).

## Analiza sistemului COS – $SO_2$

Oxisulfura de carbon poate reacționa cu dioxidul de sulf, conform reacției:

$$2\,COS + SO_2 \rightleftharpoons 3/2\,S_2 + 2\,CO_2 \qquad (1)$$

Între speciile moleculare de sulf în stare de vapori se stabilește, în funcție de temperatură și presiunea parțială a vaporilor de sulf, echilibrul:

$$i/2\,S_2 \rightleftharpoons S_i \quad (i = 1, 3, 4, \ldots, 8) \qquad (2)$$

Concomitent, pot fi luate în considerare și reacțiile:

$$2\,COS \rightleftharpoons CO_2 + CS_2 \qquad (3)$$

$$COS \rightleftharpoons CO + 1/2\,S_2 \qquad (4)$$

În analiza echilibrului sistemului $SO_2$—CO [1] a fost înglobat și aportul reacției (1). Analiza separată a sistemului de reacție COS—$SO_2$ are în vedere posibilitatea conducerii procesului de reducere a $SO_2$ cu CO în două etape: în prima etapă, dioxidul de sulf reacționează cu oxidul de carbon rezultînd sulf elementar, COS, $CO_2$ și $SO_2$ nereacționat, iar în etapa a doua, COS reacționează cu $SO_2$ cu formarea sulfului elementar, mărindu-se astfel gradul de desulfurare global.

Pentru sistemele de reacție $SO_2$—CO analizate anterior [1], exceptînd cazul raportului molar CO:$SO_2$ = 3:1, cantitatea maximă de CO care poate reacționa cu sulful elementar formînd COS reprezintă 1/3 din cantitatea inițială, astfel încît cantitatea de dioxid de sulf rămasă nereacționată reprezintă 1/3 din cantitatea inițială. Rezultă că, pentru un conținut inițial de 0,2% $SO_2$, conținutul de $SO_2$ netransformat este de 0,067%. În consecință, pentru calculele privind compoziția la echilibru în sistemul COS—$SO_2$ s-au analizat amestecuri de reacție ce conțin 0,067% $SO_2$, $CO_2$ între 0 și 18% și azot ca agent de diluare. Speciile chimice considerate au fost: $C_{grafit}$, $S_{liq}$, $S_{(g)}$, $S_{2(g)}$, $S_{3(g)}$, $S_{4(g)}$, $S_{5(g)}$, $S_{6(g)}$, $S_{7(g)}$, $S_{8(g)}$, $SO_{(g)}$, $SO_{2(g)}$, $CO_{(g)}$, $CO_{2(g)}$, $COS_{(g)}$, $CS_{2(g)}$, $O_{2(g)}$ și $N_{2(g)}$. Domeniul de temperaturi analizat este cuprins între 150÷900°C. S-au urmărit variația cu temperatura a gradului de transformare a $SO_2$ și COS în sulful elementar și variația conținutului în compuși reziduali toxici (COS, $SO_2$, $CS_2$), în diferite condiții de lucru.

## Influența raportului molar COS/$SO_2$

Au fost efectuate calcule privind compoziția la echilibru pentru sisteme de reacție COS—$SO_2$ care conțin 0,067% $SO_2$, COS în concentrații corespunzătoare rapoartelor molare $r'$ = COS/$SO_2$ = 1,7:1, 2:1, 2,4:1 și 3:1 și azot ca agent de diluare.

În figura 5 este prezentată influența raportului molar COS/$SO_2$ asupra variației cu temperatura a gradului de transformare a COS și $SO_2$ în sulf elementar.

Se observă că, pentru valori $r' \leqslant 2$, gradul de transformare în sulf elementar scade ușor cu creșterea temperaturii.

Pentru rapoarte molare $r' > 2$, gradul de transformare în sulf elementar crește cu creșterea tempe-

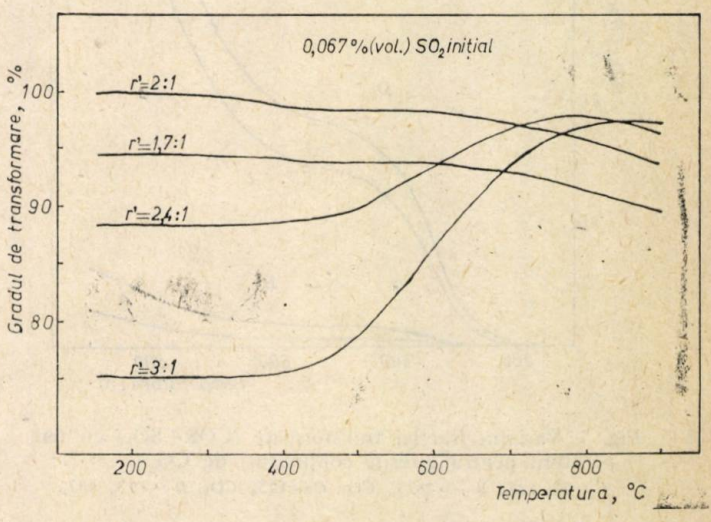



Fig. 5. Variația gradului de transformare a COS și $SO_2$ în sulf elementar, cu temperatura, pentru diferite rapoarte molare $r'$, $r'$ = COS/$SO_2$ și 0,067% $SO_2$ inițial.

raturii, atingînd valori maxime în intervalul 700—900°C. Pentru intervalul de temperaturi 150—700°C, grade maxime de transformare în sulf elementar se ating la raport stoichiometric ($r' = 2$).

Figura 6 prezintă variaţia cu temperatura a fracţiei netransformate de reactanţi pentru diverse rapoarte molare $COS:SO_2$. Se confirmă faptul că fracţiunea minimă netransformată se obţine pentru rapoarte molare $COS:SO_2 = 2:1$, în intervalul 150—700°C.

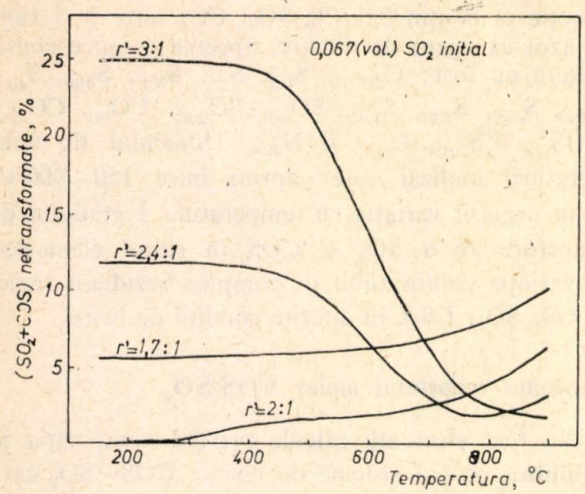



Fig. 6. Variaţia fracţiei netransformate ($COS + SO_2$), cu temperatura, pentru diferite rapoarte molare $r'$ ($r' = COS/SO_2$) şi 0,067% $SO_2$.

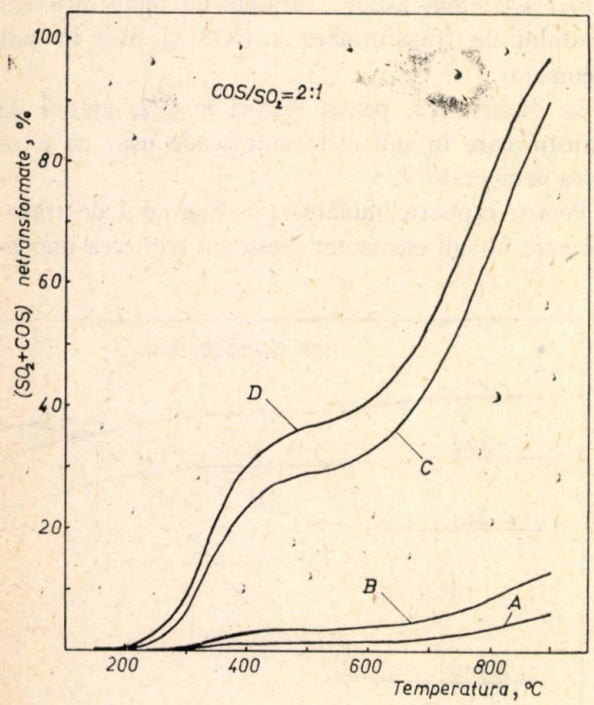



Fig. 7. Variaţia fracţiei transformate ($COS + SO_2$) cu temperatura pentru diferite conţinuturi de $CO_2$ ($r' = 2$): *A* — 0% $CO_2$, *B* — 0,267% $CO_2$, *C* — 12% $CO_2$, *D* — 18% $CO_2$.

**Influenţa dioxidului de carbon**

Dioxidul de carbon rezultă din reacţiile (1) şi (3), fiind totodată unul dintre componenţii principali ai gazelor reziduale provenite din procesele de ardere. Influenţa conţinutului de dioxid de carbon din gaze asupra compoziţiei la echilibru variind între 0 şi 18% $CO_2$, pentru sistemul de reacţie $COS—SO_2$ s-a analizat pentru sisteme conţinînd 0,067% $SO_2$, 0,136% COS ($r' = 2$) şi azot ca agent de diluţie.

Din datele prezentate în figura 7 reiese că odată, cu creşterea temperaturii şi a concentraţiei $CO_2$ în gazele reactante, creşte conţinutul în compuşi toxici remanenţi. Pe măsura creşterii conţinutului de $CO_2$ al amestecului iniţial, creşte conţinutul în $SO_2$ netransformat, devenind apreciabil la temperaturi mai mari de 300°C. Pentru temperaturi mai mari de 650°C, sulful elementar care apare în sistem se datoreşte numai reacţiei (4). Datele obţinute concordă cu cele analizate în lucrarea [6]. Deosebirile care apar se datoresc, probabil, numărului mare de specii chimice luate în considerare în raport cu cele examinate în [6], precum şi diferenţelor dintre datele termochimice standard utilizate în calcule.

**Concluzii**

1. Calculele privind compoziţia la echilibru a sistemului $SO_2—CO$ indică posibilitatea atingerii unor grade ridicate de transformare a dioxidului de sulf în sulf elementar în întregul interval de concentraţii analizat (0,02—2% $SO_2$). Cele mai mari randamente de transformare se obţin pentru raportul molar $CO:SO_2 = 2:1$. În prezenţa unor compuşi, ca $CO_2$, $H_2O$, $O_2$, NO, gradul de transformare în sulf elementar scade cu creşterea temperaturii, cu scăderea concentraţiei iniţiale a $SO_2$ şi cu creşterea concentraţiei în agenţi impurificatori.

2. În sistemul de reducere $COS—SO_2$, grade mari de transformare a reactanţilor în sulf elementar se obţin pentru raport stoichiometric $COS:SO_2$ ($r' = 2$) Abaterea, într-un sens sau altul, de la acest raport conduce la micşorarea gradului de transformare în sulf elementar, respectiv la mărirea conţinutului în compuşi toxici remanenţi. Prezenţa $CO_2$ reduce considerabil gradul de transformare a reactanţilor în sulf elementar.

**Bibliografie**


1. PINCOVSCHI, E., SĂLCIANU, E. şi GEANĂ, D., Rev. Chim. (Bucureşti), **38**, nr. 2, 1987, p. 113.
2. GEANĂ, D., Rev. Chim. (Bucureşti), **29**, nr. 12, 1978, p. 1 171.
3. LEPSOE, R., Ind. Eng. Chem., **30**, nr. 1, 1938, p. 92.
4. QUERIDO, R. şi SHORT, W. L., Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop, **12**, nr. 1, 1973, p. 10.
5. OKAY, C. V. şi SHORT, W. L. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop., **12**, nr. 3, 1973, p. 291.
6. QUINLAN, C. W., OKAY, C. V. şi KITTRELL, J. R., Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., **12**, nr. 3, 1973, p. 359.
7. SOOD, A. şi KIIRELL, J. R., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **13**, nr. 3, 1974, p. 180.
8. BARIN, I. şi KNACKE, O. ,,Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Springer-Verlag, Berlin, 1973.
9. BARIN, I., KNACKE, O. şi KUBASCHEWSCHI, O. ,,Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Springer-Verlag, Berlin, 1977 (Supplement).



**Intrat în redacţie: 12.II.1990**

LIGIA STOICA
LIVIA MAGYAR

# Aspecte ale cineticii flotației ionice și iono-moleculare

## I. Flotația Cu(II) cu colectori anionici

C.Z.: 661.185

*Interpretarea datelor experimentale rezultate la separarea prin flotație a Cu(II) din soluții diluate cu colectori anionici laurilsulfat de sodiu (NaLS) și acid stearic (AS), abordînd aspecte cinetice ale procesului. Corelarea concluziilor acestor interpretări cu relațiile consacrate ale cineticii chimice a dus la atribuirea unei cinetici probabile de ordinul I.*

*The paper attempts an interpretation of the experimental data obtained by the separation by flotation of Cu(II) from diluted solutions with anionic collectors, sodium laurylsulphate (NaLS) and stearic acids (AS), dealing with the kinetic aspects of the process. The correlation of the conclusions of these interpretations to the classical relations of the chemical kinetics has lead to the establishing of first order probable kinetics.*

*Интерпретация экспериментальных данных полученных при выделении Cu (II) через флотацию из разбавленных растворов с анионными коллекторами лаурил сульфат натрия (NaLS) и стеаринова кислота (AS) рассмотрев кинетические аспекты процесса. Корреляция выводов этих интерпретаций с известными отношениями химической кинетики привела к проявлению вероятной кинетики* I-го *поряка.*

În literatura de specialitate există puține date privind domeniul cineticii flotației [1—8], în special al celei iono-moleculare. Motivul principal al acestei deficiențe este suprapunerea unei multitudini de fenomene: tensioactive, de adsorbție, de transport, de transfer de masă, interacțiuni selective coligand-colector, coprezența a trei faze: *S*, *L*, *G* și stabilirea în timp foarte scurt a stării de echilibru, la randamente de separare maxime.

Date din literatură [1] se referă la cinetica adsorbției în procesul de flotație iono-moleculară dependente de: tipul substanței superficial active, timpul de realizare a echilibrului gaz—soluție apoasă, viteza de transport al colectorului din soluție în substratul interfacial și viteza stabilirii echilibrului între stratul interfacial și cel de adsorbție.

Pentru procesul de adsorbție, în care etapa determinantă de viteză este dictată de viteza de stabilire a echilibrului între substratul interfacial și stratul de adsorbție concentrația substanței superficial active în substratul interfacial $C^s$ este egală cu concentrația sa din volumul soluției $C^0$, P o z n e r și A l e x a n d e r [2] au propus o expresie de forma:

$$\frac{d\Gamma_t}{dt} = k' \cdot C^0 - (\Gamma_{max.} - \Gamma_t) - k'' \cdot \Gamma_t \qquad (1)$$

unde:

$\Gamma_t$ este mărimea adsorbției la momentul $t$;
$k' \cdot C^0 (\Gamma_{max} - \Gamma_t)$ — viteza de adsorbție;
$k'' \cdot \Gamma_t$ — viteza de desorbție;
$\Gamma_{max}$ — mărimea maximă a adsorbției.

Dacă, la echilibru, $\frac{d\Gamma_t}{dt} = 0$ și $\Gamma_t = \Gamma^0$, se obține izoterma de adsorbție a lui Langmuir:

$$\Gamma^0 = \Gamma_{max.} \cdot \frac{k' \cdot C^0}{k' \cdot C^0 + k''} \qquad (2)$$

Integrînd ecuația și ținînd cont că la $t = 0$, $\Gamma^0 = 0$, rezultă:

$$\Gamma_t = \Gamma_{max.} \cdot \frac{k' \cdot C^0}{k' \cdot C^0 + k''} \{1 - \exp [-(k' \cdot C^0 + k'') \cdot t]\} \qquad (3)$$

sau:

$$\frac{\Gamma_t}{\Gamma^0} = 1 - \exp [-(k' \cdot C^0 + k'')t] \qquad (4)$$

Se observă că $\frac{\Gamma_t}{\Gamma^0}$ scade la micșorarea concentrației speciei superficial active. Dacă: $k' \cdot C^0 \ll k''$, atunci:

$$\Gamma^0 = \Gamma_{max.} \cdot \frac{k'}{k''} \cdot C^0 \qquad (5)$$

Prof. dr. ing. LIGIA STOICA, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Chimie Industrială.
Ing. LIVIA MAGYAR, Institutul Politehnic — Timișoara. Facultatea de Chimie Industrială.

Deci:

$$\frac{\Gamma_t}{\Gamma^0} = 1 - \exp(-k'' \cdot t) \quad (6)$$

La concentrații mici ale substanțelor superficial active, cum este cazul în flotația ionică $\Gamma^0 = C^0$, raportul $\frac{\Gamma_t}{\Gamma^0}$ nu se modifică cu concentrația.

Pentru procesul de adsorbție, în care viteza de transport a substanței superficial active este determinantă de viteză, viteza de adsorbție se determină cu ajutorul vitezei de transport.

T o r d a y [1] a studiat cinetica adsorbției pe baza presupunerii că transportul substanței tensioactive spre suprafață se realizează pe seama difuziunii în mediul imobil al celulei. S-a obținut astfel următoarea relație:

$$\Gamma_t = 2\sqrt{\frac{\pi}{D}}\left[C^0\sqrt{t} - \int_0^{\sqrt{t}} C^s(\xi)\, d(\sqrt{t-\xi})\right] \quad (7)$$

unde:

$D$ este coeficientul de difuziune în volumul soluției;
$t$ — timpul;
$\xi$ — variabilă între (o, $t$)
$C_s(\xi)$ — concentrația substanței tensioactive din substratul interfazic care depinde de timp.

Dacă se presupune că în fiecare moment de timp există un echilibru între substratul interfacial și cel de adsorbție, atunci mărimile $\Gamma_t$ și $C_i^s$ se pot determina pe baza funcțiilor:

$$\sigma = \sigma(t) \text{ și } \sigma = \sigma(C^0).$$

Cu aceste rezultate obținute se poate înlocui în relația (7) și se poate determina coeficientul de difuziune, $D$.

Dacă $D = D_x$, viteza de adsorbție se determină prin viteza de difuziune a substanței tensioactive din volumul soluției spre substratul de la suprafață unidimensional. Cu cît $D > D_x$, cu atît stabilirea echilibrului între substratul de la suprafață și cel de adsorbție joacă un rol mai important.

Metoda bulelor mobile, din teoria adsorbției dinamice a straturilor aplicată la astfel de sisteme, arată că mișcarea reciprocă a bulelor și a soluției are influență asupra procesului de adsorbție, implicit asupra $\Gamma_{max.}$.

Astfel, pentru o bulă sferică cu raza „$a$", care se ridică în soluție apoasă, aceasta duce la o repartiție neomogenă a moleculelor adsorbite pe suprafața sa, astfel încît:

$$\Gamma = \Gamma(x, y, z) \quad (8)$$

Această repartiție se studiază ușor, în coordonate polare, cu polul în centrul bulei și axul polar dirijat în sus (axa $z$).

Astfel:

$$\Gamma = \Gamma(\theta) \quad (9)$$

în care $\theta$ — unghiul polar,

Dintre factorii care determină $\Gamma(\theta)$, cei mai importanți sînt:

— fluxul de convecție spre suprafață, $\vec{J}_{conv.} = \Gamma \cdot V_s$ (10)

— fluxul de difuzie (densitate de flux):

$$\vec{J}_{df.} = -D_s \cdot \text{grad}\ \Gamma; \quad (11)$$

— fluxul substanței tensioactive pe unitatea de suprafață din volumul soluției, $\vec{J}_n$.

Mărimea fluxului $\vec{J}_n$ depinde de două procese succesive:

— transportul substanței tensioactive din volumul soluției în substratul de la suprafață;

— procesul de adsorbție-desorbție.

Mărimea fluxului $\vec{J}_n$ al substanței tensioactive se determină în funcție de procesul cel mai lent.

La dimensiuni ale bulelor $d > 20$ μm, caz frecvent în flotația iono-moleculară, valoarea criteriului Peclet (Pe) este dată de relația:

$$\text{Pe} = \frac{d \cdot u}{2D} \gg 1 \quad (12)$$

unde:

$u$ este viteza de ridicare a bulelor;
$d$ — diametrul bulei.

Difuziunea se localizează în stratul subțire, de grosime $\delta_D$, numit strat de difuziune;

$$\delta_D = \frac{d}{2\sqrt{\text{Pe}}} \quad (13)$$

Concentrația substanței tensioactive se determină cu expresia difuziunii convective:

$$\frac{dc}{dt} + \bar{v} \cdot \text{grad}\ C = D\nabla^2 C \quad (14)$$

unde:

$\bar{v}$ este viteza medie a lichidului.

La dimensiuni mai mici ale bulelor ($d < 20$ μm) stratul— limită de difuziune nu se mai formează, și concentrația substanței tensioactive în jurul bulelor se determină cu relația:

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \nabla^2 \cdot C \quad (15)$$

Relația de continuitate pentru substanțele tensioactive este de forma:

$$\frac{\delta\Gamma}{\delta t} = \text{div.}\ (\vec{J}_{conv.} + \vec{J}_{dif.}) + \vec{J}_n = 0 \quad (16)$$

Ținînd seamă de relațiile (10) și (11), relația (14) devine:

$$\frac{\delta\Gamma}{\delta t} = \text{div.}\ (\Gamma \cdot v_s - D_s \cdot \text{grad}\ \Gamma) + \vec{J}_n = 0 \quad (17)$$

Repartiția substanței adsorbite la suprafața bulei poate fi aflată dacă este cunoscută repartiția vitezelor lichidului.

În literatura de specialitate se cunoaşte un număr restrîns de cazuri studiate prin aplicarea teoriei stratului de bule adsorbite dinamic, în care să se ţină seamă de coeficientul de difuziune, de migraţia ionilor şi de structura stratului de adsorbţie, date fiind diferenţele dintre rezultatele experimentale şi cele calculate prin relaţia (17).

Date fiind complexitatea proceselor de separare prin flotaţie iono-moleculară şi instalarea rapidă a stării de echilibru, studiile cinetice întîmpină mari dificultăţi. Astfel se explică limitarea interpretării datelor experimentale doar la stabilirea ordinului de reacţie pentru fiecare caz studiat, verificîndu-se experimental procese de ordinul I sau II.

Expresia vitezei de reacţie pentru un proces de ordinul I este dată de relaţia:

$$C = C_0 \cdot e^{-kt} \tag{18}$$

sau:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k \cdot t \tag{19}$$

Constanta de viteză pentru reacţia de ordinul I se determină cu relaţia:

$$k = -\frac{1}{t} \ln \frac{C_t}{C_0} = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{C_0}{C_0 - C_t} \tag{20}$$

în care:

$C_0$ este concentraţia iniţială a coligandului;
$C_t$ — concentraţia coligandului în soluţie la timpul $t$.

Expresia vitezei de reacţie pentru un proces de ordinul II este dată de relaţia:

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = k \cdot t \tag{21}$$

Constanta de viteză $k$ pentru reacţia de ordinul II este:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{C_t} \cdot \frac{C_0 - C_t}{C_0} \tag{22}$$

## 1. Partea experimentală

*Reactivi, aparatură, metodologie*

În cadrul acestei lucrări, autorii nu şi-au propus abordarea unui aparat matematic original, ci s-a căutat ca pe baza relaţiilor consacrate ale cineticii chimice (18)—(22) să se stabilească ordinul probabil de reacţie în cazul separării prin flotaţie a coligandului Cu(II) cu colectori de tip anionic: laurilsulfat de sodiu (NaLS) şi acid stearic (AS), în variantele: flotaţie ionică tipică şi flotaţia precipitatelor.

S-au folosit soluţii de Cu(II) preparate prin cîntărire din $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ p.a., cu concentraţii de $3 \cdot 10^{-2}$ —$3 \cdot 10^{-4}$ M în Cu(II). Ca reactiv precipitant şi regulator de $p$H, s-a folosit soluţie de NaOH 1M, iar ca reactiv colector, soluţii EtOH:HOH 1:1 de NaLS, cu concentraţia de $6 \cdot 10^{-4}$ M şi AS cu concentraţia de $6 \cdot 10^{-2}$M.

Experimentările de flotaţie s-au realizat pe o instalaţie de laborator, pentru flotaţie cu aer dispersat, descrisă în lucrări anterioare [9, 10]. Reglarea şi controlul $p$H-ului s-au efectuat cu un $p$H-metru de tip MV-84.

Concentraţia iniţială $C_0$ şi concentraţia la timpul $t$, notată $C_t$, s-au determinat prin metoda spectrofotometrică cu dietilditiocarbamat de sodiu [11], la un aparat de tip VSU — Carl Zeiss Jena.

S-a urmărit în timp evoluţia randamentului de extracţie recuperativă cu Cu(II), prelevînd probe la intervale scurte de timp, chiar din minut în minut, în anumite condiţii experimentale stabilite, cu variaţia unui singur parametru. De exemplu, s-a urmărit % $R = f(p\text{H})$ la raport molar $C_c/C_s$ constant, individual, $C_c$ (concentraţia molară a colectorului) şi $C_s$ (concentraţia molară a coligandului) fiind acelaşi; debitul de gaz dispersat constant.

## 2. Rezultate şi discuţii

S-a reprezentat grafic dependenţa $\ln C_t/C_0 = f(\text{timp})$ pentru separarea prin flotaţie ionică de tip coulombian a Cu(II) cu NaLS, la $p$H variabil ($p$H ∈ 1,5; 6,3), la concentraţia $C_0 = 20$ μg/ml şi la raport molar $C_c/C_s = 2{,}0$ (fig. 1).

Alura reprezentării grafice cu respectarea perfectă a liniarităţii atestă o cinetică de ordinul I, pentru procesul de separare a Cu(II) cu colector anionic, în cazul flotaţiei ionice de tip clasic.

Aplicînd, în aceleaşi condiţii, aceluiaşi sistem colector coligand bicomponent, dar simultan trifazic metoda flotaţiei iono-moleculare, în alura reprezentării $\ln C_t/C_0 = f(t)$ se constată o schimbare de pantă, ca în figura 2, care poate pleda pentru menţinerea ordinului I, cu o modificare structurală în

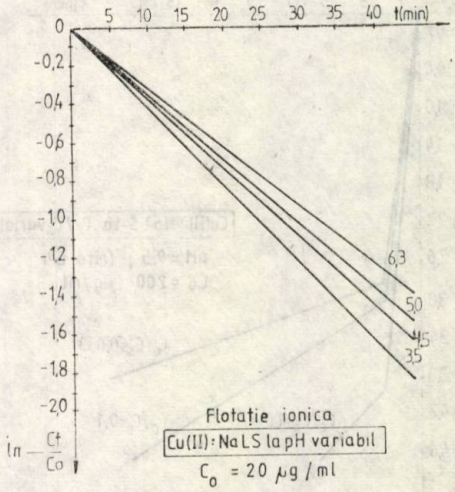



Fig. 1.

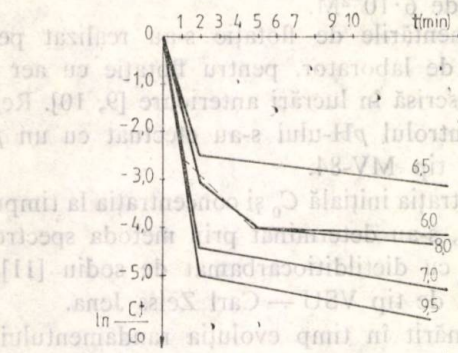



Fig. 2.

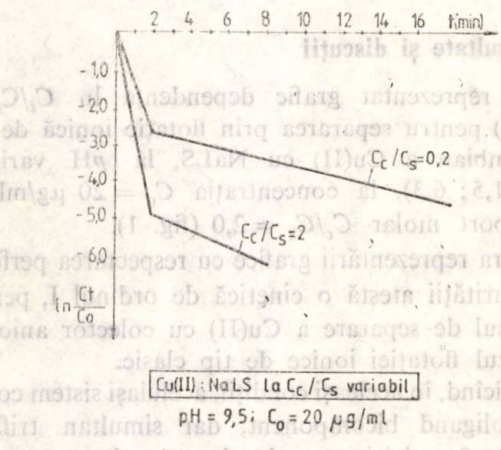



Fig. 3.

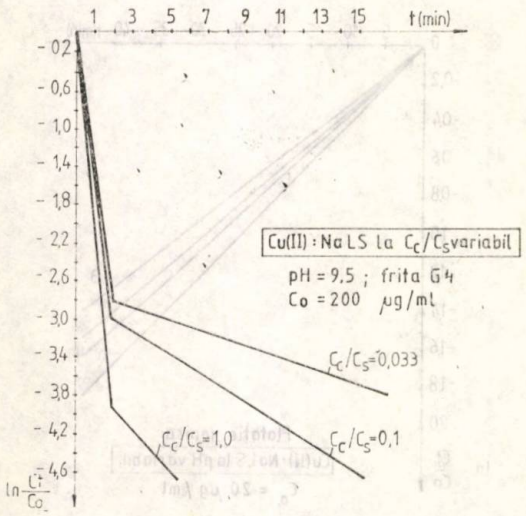



Fig. 4.

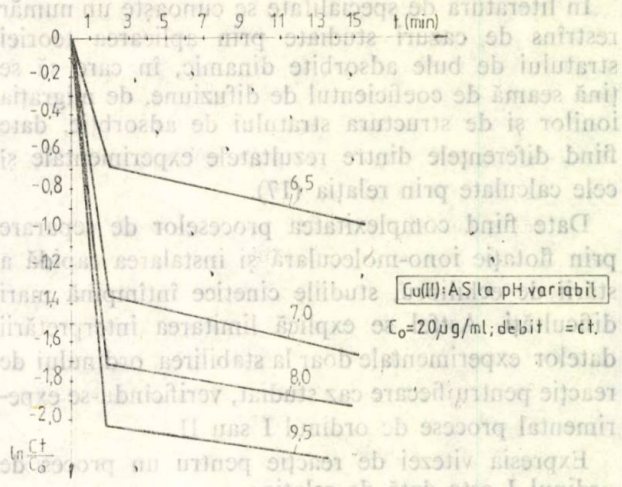



Fig. 5.

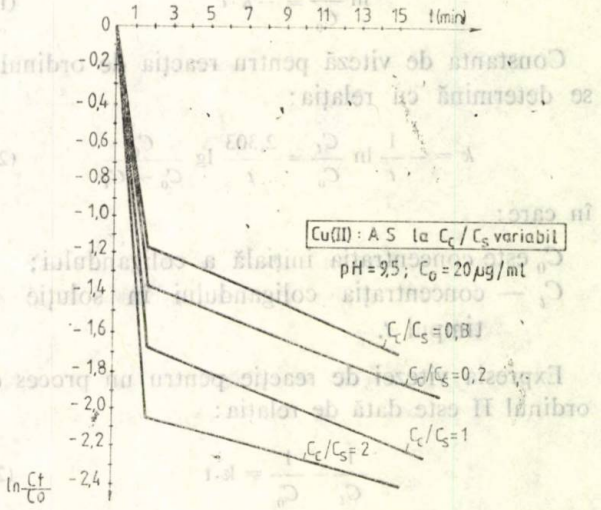



Fig. 6.

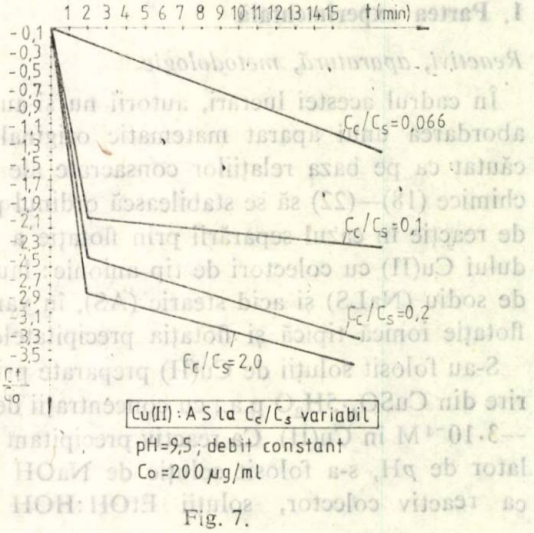



Fig. 7.

timpul desfăşurării procesului. În figura 2 se observă grafic această alură cu frîngere de pantă, dar care, nou instalată, de regulă, se menţine în timp.

Frîngerea de pantă se regăseşte şi în reprezentările grafice ale dependenţei ln $C_t/C_0 = f(t)$ pentru sistemul Cu(II): NaLS, la *p*H optim 9,5, la rapoarte diferite $C_c/C_s$ şi $C_0 = 20$ μg/ml Cu(II), redate în figura 3, iar pentru $C_0 = 200$ μg/ml Cu(II), redate în figura 4.

Folosind acelaşi coligand Cu(II) cu colectorul anionic acid stearic, prin aceeaşi metodologie s-au reprezentat grafic:

— dependenţa ln $C_t/C_0 = f(t)$, la diferite valori de *p*H (6,5—9,5), în domeniul flotaţiei iono-moleculare, menţinînd constante concentraţia $C_0$ a coligandului şi debitul de gaz, evoluţia fiind redată în figura 5;

— dependenţa ln $C_t/C_0 = f(t)$ la *p*H optim 9,5, debit de gaz constant, rapoartele $C_c/C_s$ fiind variabile, cu $C_0 = 20$ μg/ml Cu(II), ca în figura 6, şi cu $C_0 = 200$ μg/ml Cu(II), redată în figura 7. Prin scăderea raportului $C_c/C_s$, mult substoichiometric, dispare frîngerea de pantă, procesul identificîndu-se cu cel din flotaţia ionică tipică.

Alura reprezentării grafice este analoagă sistemului Cu(II): NaLS, evidenţiind o cinetică de acelaşi ordin, cu menţinerea frîngerii de pantă, la acelaşi interval scurt de timp ($\simeq$ 2 min.), moment al stabilirii echilibrului.

În concluzie, prelucrarea rezultatelor experimentale privind procesul de separare prin flotaţie iono-moleculară a Cu(II) cu colector anionic, pledează pentru o cinetică de ordinul I cu o schimbare de pantă.

Bibliografie


1. GOLMAN, A. M. şi KUZKIN S. F. „Flotacija ionov i molekuli" Ed. Nedra, Moscova, 1973.
2. POZNER, A. M. şi ALEXANDER, A. E., J. Colloid Sci., 8, 1953, p. 6.
3. RUBIN, A. J. şi colab., Ind. eng. Chem. Process Des. Develop. 5, 1966, p. 368.
4. PINFOLD, T. şi SHEIHAM, J., Sep. Sci, 7, nr. 1, 1972, p. 25.
5. BEREZYIK, G. şi EVTOHOVA, O., J. Prikl. Him., 4, 1976, p. 898.
6. LEGENCENKO, I. A., SINKOVA, L. A. şi KOBRIK E. A., J. Prijkl. Him. 2, 1984, p. 458.
7. BASAK, S şi CHAREWICZ W. A., J. Chem. Tech. Biotechnol., 36, 1986, p. 74.
8. SKRYLEV, L., SINKOVA, L. A., LOPATENKO, L. M. şi ERYMI M., J. Prjkl. Him. 10, 1986, p. 2 318.
9. STOICA L., Teză de doctorat, Institutul Politehnic — Iaşi, 1978.
10. STOICA, L., Rev. chim. (Bucureşti), 40, nr. 12, 1989, p. 970.
11. CHARLOT, G., „Les methodes de la Chimie analytique. Analyse quantitative minerale", Masson et Cie, Paris, 1966, p. 723.


Intrat în redacţie: 3.V.1990.

# cronică

În perioada 23—25 octombrie 1990 a avut loc în U.R.S.S. la Institutul de Cercetări Ştiinţifice pentru Industria de Anvelope din Moscova al 2-lea Simpozion Unional cu tema „Problemele anvelopelor şi compozitelor cord-cauciuc, rezistenţă şi durabilitate". Organizatorii simpozionului au fost Societatea Unională de Chimie D. I. Mendeleev" — Secţia anvelope şi compozite cord-cauciuc, Institutul de Cercetări Ştiinţifice pentru Industria de Anvelope — Moscova, Academia de Ştiinţe din U.R.S.S. şi Institutul Central de Cercetări Ştiinţifice pentru Informare Tehnico-economică în Domeniul Industriei Petrochimice (TNIITE neftehim).

La lucrările Simpozionului au participat specialişti din institute de cercetare ştiinţifică, din institute de învăţămînt superior şi universităţi, precum şi din unităţi de producţie (peste 180 specialişti din 28 organizaţii). De asemenea, au fost invitaţi şi au participat specialişti reprezentanţi ai unor institute şi laboratoare de cercetare din S.U.A., China, România, Ungaria şi Bulgaria.

În prezent dezvoltarea transportului automobilistic şi aviaţiei, a agriculturii, construcţiei de drumuri, tehnicii militare şi cosmice, a utilajelor tehnologice şi sistemelor de transport cu conveioare este de neconceput fără anvelope de diferite tipuri şi destinaţii, suspensii pneumatice, benzi, curele şi alte materiale compozite din cauciuc şi cord. Indicatorii de siguranţă în exploatare, fiabilitate, reşapabilitate şi reparare a acestor produse influenţează esenţial caracteristicile de eficienţă, economisirea resurselor şi de ecologie la funcţionarea maşinilor şi sistemelor de transport, în primul rînd cel rutier. Scopul principal al Simpozionului a fost schimbul de idei şi alte aspecte legate de mecanismul şi procesele fizice, care au loc în timpul funcţionării produselor din compozite cord-cauciuc, desprinderea direcţiilor principale de dezvoltare în acest domeniu.

Comunicările ştiinţifice incluse în programul simpozionului (în total 54) au cuprins următoarele domenii cu referire la anvelope şi compozite cord-cauciuc:

— regimul de lucru al anvelopelor în relaţia cu automobilul şi şoseaua precum şi fiabilitatea anvelopelor — 16 comunicări;

— testarea anvelopelor pe stand şi în condiţii de drum — 15 comunicări;

— mecanica şi proiectarea anvelopelor, articolelor din cord-cauciuc şi altor materiale compozite — 12 comunicări;

— modelarea şi metode de calcul a articolelor din cord-cauciuc — 11 comunicări;

Specialiştii din România, reprezentanţi ai Institutului de Cercetări Prelucrare Cauciuc şi Mase Plastice au prezentat următoarele 3 comunicări: „Influenţa unor factori de recepţură şi construcţie asupra dezvoltării de căldură în anvelope de autocamion testate pe banc în regim de viteză înaltă"; „Influenţa particularităţilor constructive şi a condiţiilor de exploatare asupra forţei laterale şi momentului de stabilizare a anvelopelor de autoturism testate pe stand la unghi variabil"; „Unele aspecte ale utilizării combinaţiilor cobaltului ca promotori ai adeziunii în sistemul cord-metalic-cauciuc".

Din lucrările Simpozionului s-au desprins o serie de probleme ştiinţifice de importanţă practică deosebită, dintre care se remarcă următoarele:

— studiul proprietăţilor matricei din compoziţii de cauciuc tradiţionale şi oligomeri şi al proprietăţilor materialelor de ranforsare (cord poliamidic, poliesteric, metalic şi altele);

— rolul interacţiunii elastomer — fibră la interfaţă;

— cercetarea stării efort-deformare, a rezistenţei, siguranţei şi mecanismelor de distrucţie şi uzură ale anvelopelor şi articolelor compozite;

— comportarea anvelopelor şi altor articole în sistemul mediu — articol — maşină;

— teoria ranforsării şi optimizării proprietăţilor produselor;

— modelarea şi metode de proiectare a anvelopelor şi compozitelor cord — cauciuc;

— elaborarea şi introducerea sistemelor automatizate de calcul în activitatea de cercetare ştiinţifică şi informatică;

— analiza sistemică a întregului ciclu de funcţionare a produselelor, economisirea resurselor;

— influenţa producţiei de anvelope şi de compozite cord-cauciuc asupra mediului înconjurător.

Ansamblul comunicărilor cuprinse în programul Simpozionului şi luările de cuvînt în timpul discuţiilor au relefiat necesitatea de a se acorda o mai mare atenţie direcţiilor de cercetare interdisciplinare şi a unei colaborări tot mai strînse între specialiştii din domeniul mecanicii, fizicii, chimiei, tehnologiei şi matematicii în conexiunea acestor discipline cu anvelopele, articolelor cord-cauciuc şi compozitele.

C. Drăguş

VALERIU V. JINESCU
MIHAELA PĂUNESCU

# Etanşeitatea asamblărilor cu flanşe

C.Z.: 66.026

*Lucrarea prezintă studiul experimental al etanşeităţii garniturilor din marsit montate pe asamblările cu flanşe, solicitate la presiune interioară constantă. Se prezintă standul de încercări, metodica încercărilor şi rezultatele experimentale obţinute. În urma prelucrării datelor experimentale, se stabilesc relaţii de calcul ale strîngerii garniturilor la montaj, în funcţie de presiunea interioară a mediului şi de dimensiunile garniturii. Cunoaşterea presiunii pe garnitură duce la stabilirea corectă a forţei de prestrîngere a şuruburilor flanşei cu consecinţe favorabile asupra dimensionării şi asigurării etanşeităţii în funcţionare.*

*The paper presents the experimental study of the tightness of the marsite gaskets fit on adjustments with flanges, necessary in case of constant inner pressure. The test stand, the testing method and the obtained experimental results are presented. As a result of the processing of the experimental data, the calculation relations of the tightening of the gaskets, depending on the inner pressure and on the gasket dimensions, are established. Knowing the gasket pressure one may correctly establish the screw-holding power for flanges with favourable consequences regarding the dimensioning and the tightness during operation.*

*Работа преставляет экспериментальное изучение герметичности марситных прокладок смонтированных на фланцевых соединениях под постоянным внутренным давлением. Представляется испытательная площадка, методика испытании и полученные экспериментальные данные. Вследствие переработки экспериментальных данных определяются расчетные соотношения натяга прокладок при монтаже в зависимости от внутреннего давления среды и от размеров прокладок. Изучение давления на прокладку приводит к правильному определению силы стягивания винтов фланца с благоприятными последствиями для определения размеров и обеспечивании герметичеости в функционировании.*

Etanşeitatea, alături de rezistenţă şi rigiditate, contribuie la menţinerea siguranţei în funcţionare a numeroase maşini şi aparate din industria chimică. Din unele cercetări [1] a rezultat că pierderea etanşeităţii a produs aproximativ 20% din avariile instalaţiilor chimice soldate cu pierderi de substanţe utile, urmate uneori de explozii sau incendii.

În ceea ce priveşte asamblările cu flanşe, peste 53% din probabilitatea de avarie a acestora se datoreşte distrugerii garniturii de etanşare la montaj [2]. De aici, şi ideea de a studia corelaţia dintre strîngerea garniturii la montaj şi presiunea interioară la care lucrează asamblarea cu flanşe.

Determinarea corectă a forţei necesare de strîngere a garniturii are ca efect rezolvarea următoarelor două probleme:

— evitarea distrugerii garniturii, datorită unor forţe de strîngere prea mari, sau reversul, evitarea scăpărilor mediului de lucru, la o strîngere insuficientă;

— calculul corect al forţei din şuruburi în exploatare, are drept consecinţă dimensionarea corectă a acestora, ceea ce asigură şi funcţionarea corespunzătoare a asamblării.

Într-o serie de lucrări s-a studiat etanşeitatea asamblării cu flanşe sub aspectul debitului de scăpări [3—5], în altele s-a analizat forţa necesară în faza de montaj [6—8] sau diferenţa de temperatură admisibilă dintre şurub şi flanşă [9—11].

Această lucrare are drept scop determinarea experimentală a curbelor de pierdere a etanşeităţii pentru *garnituri din marsit**, solicitate la presiune interioară constantă şi strîngere iniţială constantă, la temperatura obişnuită. Ca mediu de lucru se utilizează apa sub presiune.

Prof. dr. ing. VALERIU V. JINESCU şi dr. ing. MIHAELA PĂUNESCU, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Mecanică.

* Material de tip „It" (granitură din azbest şi cauciuc) de fabricaţie românească.

## 1. Modul de lucru

Dispozitivul de încercat garnituri (fig. 1) simulează solicitarea reală a garniturii din marsit montată pe o asamblare cu flanşe, cu suprafaţă de etanşare plană; se asigură strîngerea uniformă şi controlată a garniturii.

Piesele masive între care se prinde garnitura (poansonul şi nicovala) elimină rotaţiile şi deformaţiile asamblării cu flanşe reale, ceea ce permite să se pună în evidenţă comportarea garniturii însăşi, numai din punctul de vedere al etanşării.

În timpul unei încercări se menţin constante materialul garniturii, dimensiunile şi strîngerea acesteia. Presiunea interioară este variată în timp, înregistrîndu-se valoarea la care garnitura îşi pierde etanşeitatea.

Garniturile încercate au fost realizate din marsit universal (MU 275-500, STAS 3698-81), prin tăiere pe strung la dimensiunile date din tabelul 1. La execuţia garniturilor s-a lucrat astfel încît marginile acestora să nu se destrame.

S-a păstrat diametrul exterior ($D_{eg}$ = 100 mm) constant, pentru a se urmări mai uşor pierderea etanşeităţii garniturii (apariţia primelor picături de lichid) şi s-a variat diametrul interior al garniturii ($D_{ig}$ = 60, 80, 90 mm). S-au realizat astfel garnituri de trei lăţimi (arii) diferite, comparabile cu lăţimea eficace** a flanşelor plate standardizate, cu suprafaţă de etanşare plană (STAS 9801/4-79), care rezultă de aproximativ 10 mm pentru flanşe cu $D_n$ = 1 000—3 200 mm. S-au ales, de asemenea, trei grosimi diferite pentru garniturile încercate, şi anume: $h_g$ = 1,5; 3 şi 4 mm.

Aceste dimensiuni alese pentru garnituri sînt rezultatul mai multor încercări preliminare, din care s-a constatat că, la grosimi şi lăţimi ale garniturilor foarte apropiate, rezultatele determinărilor experimentale aproape se confundă. Grosimile şi lăţimile alese sînt uzuale pentru garniturile utilizate în mod curent la asamblările cu flanşe pentru recipientele sub presiune.

## 2. Metodica încercărilor

Încercările au fost efectuate la temperatura mediului ($T$ = 20°C) cu apă sub presiune. În *prima serie de încercări*, o garnitură este strînsă succesiv cu forţe crescătoare, apoi se introduce apă sub presiune; în *a doua serie de încercări*, pentru fiecare treaptă a strîngerii, se schimbă garnitura şi se introduce treptat apă sub presiune.

În ambele cazuri se notează presiunea interioară la care are loc pierderea etanşeităţii garniturii încercate.

Modul de lucru pentru *seria I de încercări* cuprinde următoarele etape:

1) se montează garnitura în dispozitiv;

2) se verifică uniformitatea comprimării garniturii în momentul strîngerii (fără presiune interioară), cu ajutorul a trei comparatoare;

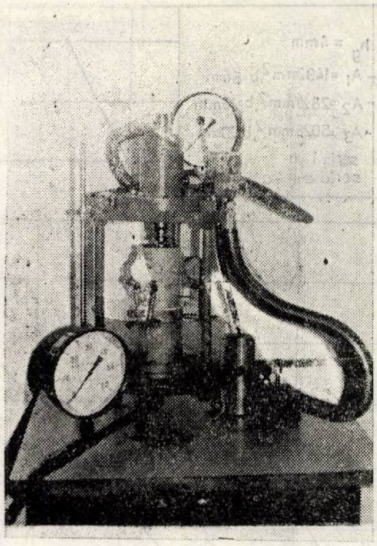


Fig. 1

**Tabelul 1**

| Nr. crt. | $h_g$, mm | $D_{eg}$, mm | $D_{ig}$, mm | $A_e$, mm² | $b$, mm |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 4 | 100 | 90 | 1 492 | 5 |
| 2 | | | 80 | 2 827 | 10 |
| 3 | | | 60 | 5 026 | 20 |
| 4 | 3 | 100 | 90 | 1 492 | 5 |
| 5 | | | 80 | 2 827 | 10 |
| 6 | | | 60 | 5 026 | 20 |
| 7 | 1,5 | 100 | 90 | 1 492 | 5 |
| 8 | | | 80 | 2 827 | 10 |
| 9 | | | 60 | 5 026 | 20 |

3) se comprimă garnitura cu forţe de 4000 N (se face observaţia că forţa maximă de strîngere pe care o asigură dispozitivul este cuprinsă între 0 şi 40 000 N, interval care a fost împărţit în 10 trepte);

4) se notează variaţia grosimii garniturii;

5) se ridică treptat presiunea apei pînă cînd garnitura îşi pierde etanşeitatea (apar primele picături de lichid);

6) se citeşte variaţia grosimii garniturii în momentul pierderii etanşeităţii şi grosimii remanente după descărcarea completă a garniturii; se notează presiunea interioară la care garnitura şi-a pierdut etanşeitatea;

7) aceeaşi garnitură este comprimată în continuare cu o forţă de 8 000 N, păstrată constantă şi se reiau operaţiile (4—6);

8) se continuă experimentările pentru toate cele 10 trepte ale forţei de strîngere alese, rezultînd astfel un şir de valori ale strîngerii şi, respectiv, ale presiunii interioare la care are loc pierderea etanşeităţii garniturii; se reprezintă grafic interdependenţa $q_{dez}$ —$p_i$ (fig. 2—4), în care $q_{dez}$ este presiunea pe garnitură şi $p_i$ — presiunea interioară la care s-a produs dezetanşarea.

** Lăţimea efectivă pe care este strînsă garnitura, conform Prescripţiilor tehnice C4-83, p. 106.

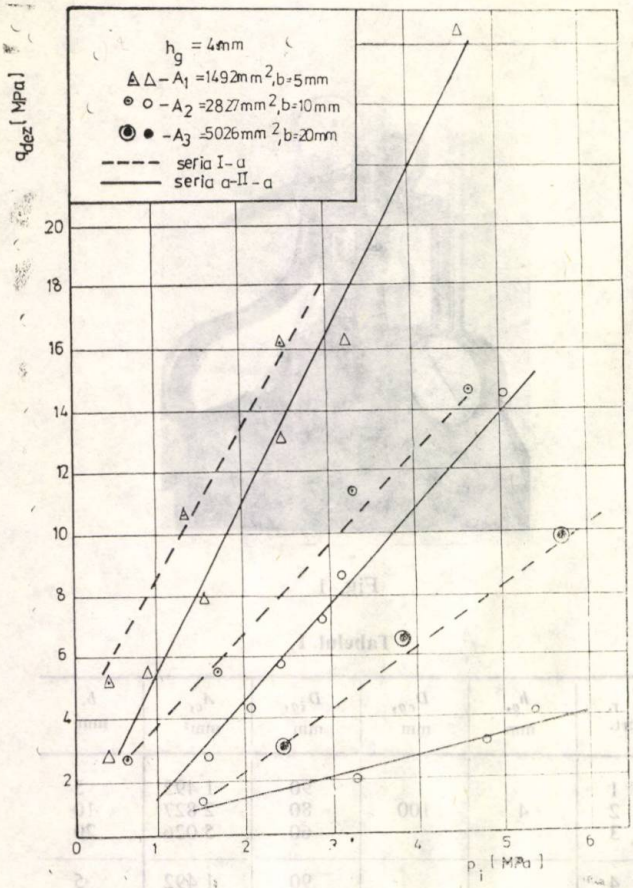



Fig. 2.

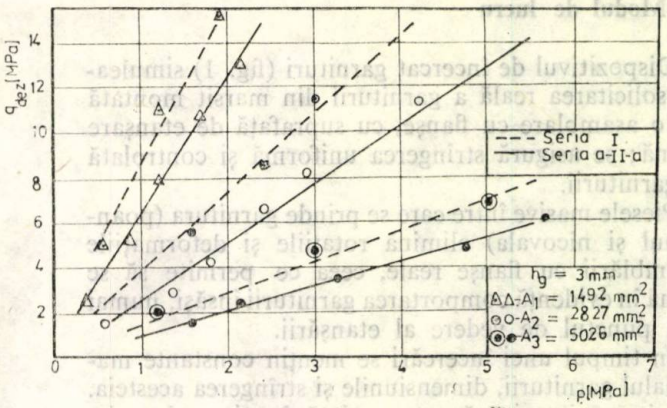



Fig. 3.

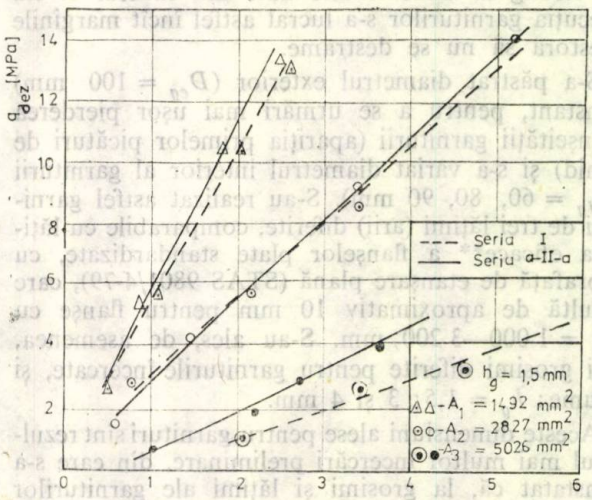



Fig. 4.

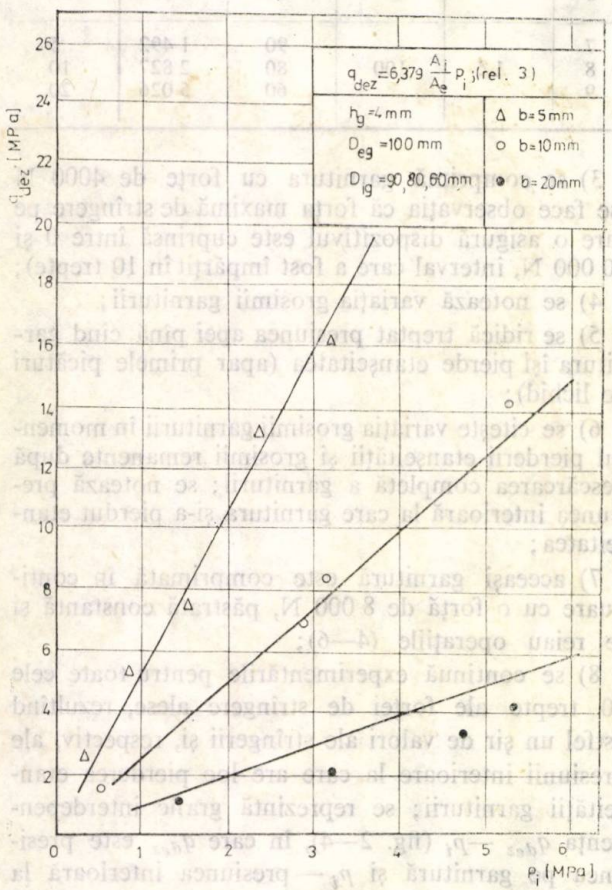



Fig. 6.

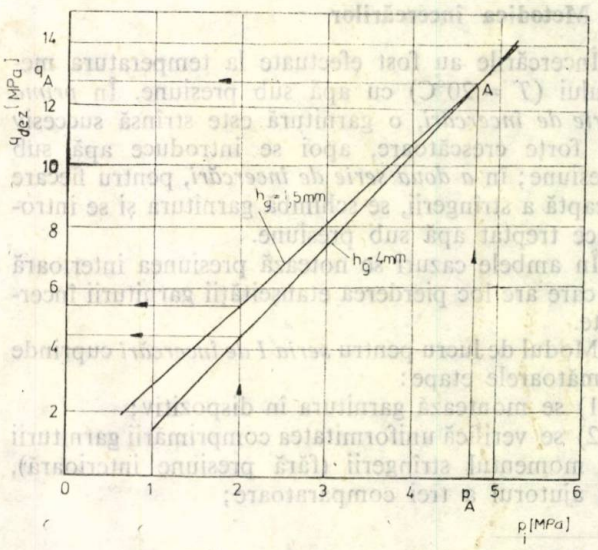



Fig. 5.

*Seria a II-a de încercări* s-a efectuat în felul următor:

— etapele 1)—6) sînt identice cu cele de la seria I de încercări;

la etapa 7) se ia o garnitură nouă, se montează în dispozitiv și se reiau operațiile 2)—6);

la etapa 8) se continuă experimentările, schimbînd garnitura la fiecare etapă de creștere a forței cu care se comprimă garnitura; aceasta înseamnă că, pentru o curbă de pierdere a etanșeității (4 000, 8 000, 12 000, 16 000, 20 000, 24 000, 28 000, 32000 36 000, 40 000 N), sînt necesare 10 garnituri de același fel.

Rezultatele obținute sînt reprezentate tot în coordonate $q_{dez}$ —$p_i$ alături de cele din seria I, tot pe figurile 2—4. Reprezentarea grafică s-a făcut pe baza mediilor rezultatelor obținute din patru încercări efectuate în aceleași condiții. Pe fiecare figură sînt reprezentate curbele de pierdere a etanșeității, la aceeași grosime, pentru cele trei lățimi de garnituri.

## 3. Interpretarea rezultatelor

În urma analizei curbelor de pierdere a etanșeității se constată următoarele:

— relația dintre $q_{dez}$ și $p_i$ este liniară, pentru ambele serii de încercări (de la o presiune de 0,5 MPa în sus);

— dreptele care reprezintă rezultatele experimentale obținute în cele două serii de încercări se apropie cu atît mai mult, cu cît grosimea garniturii este mai mică; în cazul de față grosimea variază de la $h_g = 4$ mm la $h_g = 1{,}5$ mm;

— la *garniturile solicitate în continuare* (seria I) strîngerea garniturii, necesară păstrării etanșeității, este de 1,7 ori mai mare decît strîngerea necesară pentru o garnitură nouă*, la o grosime $h_g = 4$ mm și de 1,5 ori la una de $h_g = 3$ mm la aceeași lățime (arie) a garniturii;

— garniturile cu o lățime** mai mare au o comportare avantajoasă în comparație cu cele cu lățime redusă, unde mai apare și pericolul ruperii și al expulzării garniturii, în cazul suprafețelor de etanșare plane, netede; la aceeași valoare a strîngerii garniturii $q$ dezetanșarea se manifestă la presiuni $p_i$ cu atît mai mari cu cît lățimea $b$ este mai mare; altfel spus, la o anumită presiune $p_i$, presiunea pe garnitură necesară este cu atît mai mare cu cît lățimea garniturii este mai mică;

— la presiuni interioare mici sînt avantajoase, din punctul de vedere al strîngerii necesare etanșării (deci și al forțelor de strîngere), garniturile cu *grosime mare* (respectiv $h_g = 4$ mm), iar la presiunile mari devin avantajoase *garniturile subțiri* ($h_g = 1{,}5$ mm), situație prezentată în figura 5; această tendință se păstrează pînă la o anumită presiune interioară $p_A$, căreia îi corespunde o strîngere a garniturii $q_A$.

## 4. Utilizarea practică a curbelor de pierdere a etanșeității

Curbele de pierdere a etanșeității determinate mai sus pot fi utilizate direct, prin stabilirea strîngerii corespunzătoare pierderii etanșeității $q_{dez}$, în funcție de presiunea interioară $p_i$ care o determină. Pot fi stabilite, de asemenea, relații între $q_{dez}$ și $p_i$, care pot fi aplicate la calculul forțelor din asamblarea cu flanșe în faza de montaj (prestrîngere).

Dacă se admite că, pe o porțiune destul de mare (începînd de la 0,5—6 MPa), punctele experimentale se înscriu pe drepte care trec prin origine, ele pot fi reprezentate prin ecuații de forma generală;

$$q_{dez} = a_1 + b_1 \cdot p_i \qquad (1)$$

în care ordonata la origine $a_1 \to 0$, în majoritatea cazurilor analizate. Factorul $b_1$ determinat din rezultatele experimentale poate fi exprimat ca produs între o constantă, diferită pentru fiecare grosime, și raportul $A_i/A_e$, în care:

$$A_i = \Pi \cdot D_{ig} \cdot i \cdot h_g;\ A_e = 0{,}25 \cdot \Pi \cdot (D^2_{eg} - D^2_{ig}) \qquad (2)$$

unde:

$A_i$ este aria pe care acționează presiunea interioară și;

$A_e$ — aria pe care este strînsă garnitura;

$D_{ig}$, $D_{eg}$, $h_g$ — diametrul interior, exterior și grosimea garniturii.

Astfel, se obțin în seria a II-a de încercări ecuațiile:

$$q_{dez} = \left(6{,}379 \cdot \frac{A_i}{A_e}\right) \cdot p_i, \text{ pentru } h_g = 4 \text{ mm} \qquad (3)$$

$$q_{dez} = \left(10{,}0422 \cdot \frac{A_i}{A_e}\right) \cdot p_i, \text{ pentru } h_g = 3 \text{ mm} \qquad (4)$$

$$q_{dez} = \left(19{,}318 \cdot \frac{A_i}{A_e}\right) \cdot p_i, \text{ pentru } h_g = 1{,}5 \text{ mm} \qquad (5)$$

*Strîngerea garniturii necesară la montaj* se determină cu relația:

$$q = c_{sg} \cdot q_{dez} \qquad (6)$$

în care $c_{sg} \geqslant 3$ [9—12] este coeficientul de siguranță la strîngerea garniturii.

Relațiile (3)—(5) reflectă destul de apropiat rezultatele experimentale la fiecare grosime și lățime de garnitură încercată (fig. 6—8). Relațiile propuse dau, în general, rezultate acoperitoare.

## 5. Exemplu de calcul

Pentru o garnitură din marsit cu $D_{ig} = 100$ mm, $b = 10$ mm și $h_g = 3$ mm, să se determine presiunea minimă necesară la montaj, dacă asamblarea cu flanșe trebuie să etanșeze un fluid cu presiunea $p_i = 2{,}5$ MPa.

---

* În practică, atunci cînd trebuie asigurată etanșeitatea asamblării cu flanșe, apare ca necesară înlocuirea garniturii după demontare cu una nouă, care, așa cum s-a arătat are o comportare în exploatare mai bună decît cea reutilizată; forța de strîngere necesară pentru garnitura reutilizată este mai mare decît pentru garnitura nouă;

** Lățimea garniturii pune cel puțin două probleme cu rezolvări net opuse: lățime mare înseamnă lățime eficace convenabilă (cu păstrarea etanșeității garniturii), însă, în același timp, și forță mare în șuruburi, ceea ce duce la consumuri exagerate de materiale pentru flanșe și șuruburi. Apare aici necesitatea rezolvării problemei lățimii optime a garniturii de etanșare [12].

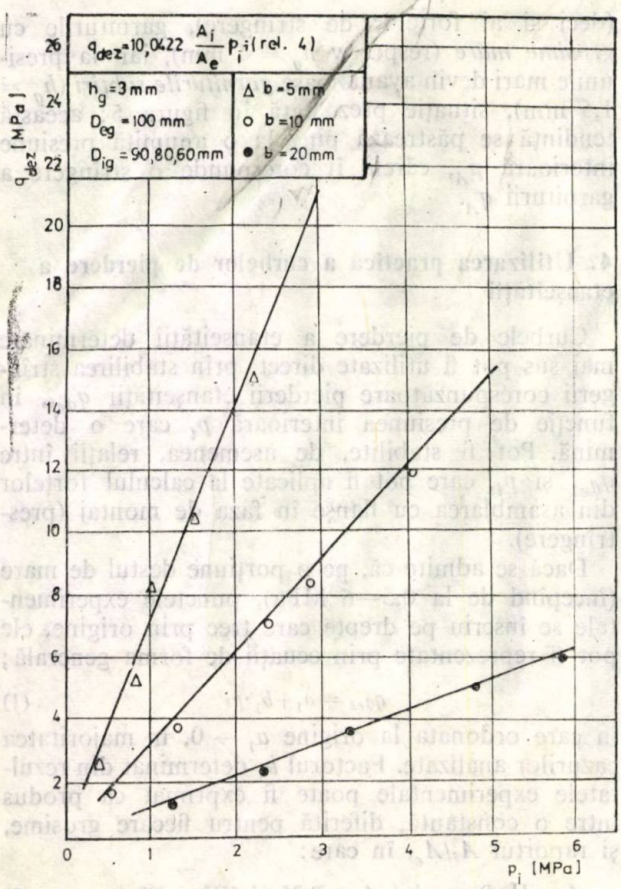



Fig. 7.

Presiunea minimă necesară la montaj $q$, se calculează cu relaţia (6), în care $c_{sg} = 3$, iar $q_{dez}$ se determină din relaţia (4):

$$q_{dez} = 10,0422 \cdot \frac{942,477}{3455,752} \cdot p_i \approx 2,74 \cdot p_i \approx 6,85 \text{ MPa}$$

unde:

$$D_{eg} = D_{ig} + 2b = 120 \text{ mm}; \ A_i = \Pi \cdot D_{ig}\ h_g = \Pi \cdot 100 \cdot 3 = 942,477 \text{ mm}^2;$$

$$A_e = 0,25 \cdot \Pi \cdot (D^2_{eg} - D^2_{ig}) = 0,25 \cdot \Pi \cdot (120^2 - 100^2) = 3\,455,752 \text{ mm}^2.$$

Deci, presiunea pe garnitură necesară, minimă:

$$q_{min} = c_{sg} \cdot q_{dez} = 3.2,74 \cdot p_i \approx 8,22\ p_i.$$

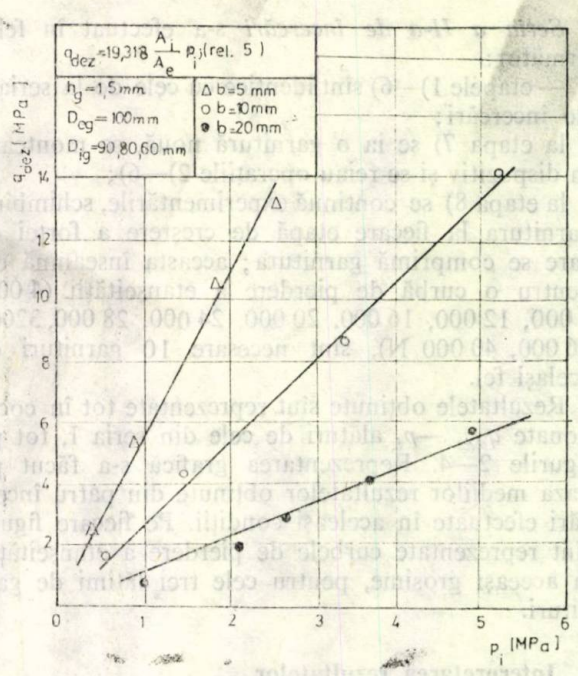



Fig. 8.

În cazul de faţă:

$$q_{min} = 8,22.2,5 = 20,55 \text{ MPa}.$$

În tabelele pentru alegerea lui $q$, în vederea calculului forţei de prestrîngere a unei asamblări cu flanşe [13, 14], pentru clingherit (echivalent cu marsit) la $h_g = 3$ mm, se indică $q = 11$ MPa, ceea ce, în condiţiile menţionate, corespunde unei presiuni interioare, etanşate sigur (optimă) conform codului ASME [13]:

$$p_{i,\ opt} = \frac{q}{c_{sg} \cdot q_{dez}} = \frac{11}{3 \cdot 2,74} = 1,338 \text{ MPa}$$

iar etanşarea-limită corespunde presiunii:

$$p_{i,\ max} = c_{sg} \cdot p_i = 3 \cdot 1,338 = 4,014 \text{ MPa}.$$

Se efectuează aceleaşi calcule pentru garniturile cu grosimile $h_g = 1,5$ şi 6 mm, rezultatele înscriindu-se în tabelul 2.

Cu ajutorul relaţiilor prezentate în lucrare s-a stabilit strîngerea garniturii cu dimensiuni $D_{ig}$, $D_{eg}$, grosime $h_g$, cunoscute şi presiunea de lucru

**Tabelul 2**

Dimensiunile garniturii: $D_{eg} = 100$ mm, $D_{ig} = 80$ mm

| $h_g$, mm | $q_{dez}$ (calculat), MPa | $q$ (calculat), MPa | $q$ (determinat pentru $p_i = 2,5$ MPa), | $q$(dat de [13, 14]), MPa | Presiunea interioară etanşată, conf. [13, 14] | | Observaţii |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | sigur $p_i$, opt, MPa | la limită $p_i$, max, MPa | |
| 1,5 | 5,268 $p_i$ | 15,804 $p_i$ | 39,513 | 25,5 | 1,613 | 4,839 | Presiunea $p_i = 2,5$ MPa se află în intervalul $p_{i,\ opt} - p_{i,\ max}$ |
| 3,0 | 2,740 $p_i$ | 8,220 $p_i$ | 20,550 | 11,0 | 1,338 | 4,014 | |
| 4,0 | 1,739 $p_i$ | 5,217 $p_i$ | 13,047 | — | — | — | |

$p_i = 2{,}5$ MPa. În același timp, în tabelul 2 au fost prezentate și datele privitoare la aceste garnituri aflate în normative [13, 14].

Se constată că presiunea $p_i = 2{,}5$ MPa se află în intervalul $p_{i,\,opt}$, $p_{i\,max}$ stabilite cu datele din normative.

Rezultă că valorile strîngerii garniturii, $q$, din normativele actuale trebuie considerate orientative și valabile pentru presiuni mici. Singura cale logică în stabilirea strîngerii garniturii la montaj constă în determinarea ei în funcție de presiunea interioară a mediului de lucru și de dimensiuni, așa cum s-a arătat. Aceasta impune stabilirea comportării termomecanice pentru materialele utilizate la realizarea garniturilor pentru asamblările cu flanșe ale recipientelor sub presiune.

**Notații**

$A_e$ — aria exterioară a garniturii, mm².
$A_i$ — aria interioară a garniturii, pe care acționează mediul de lucru, mm².
$D_{ig}$, $D_{eg}$ — diametrul interior respectiv exterior al garniturii, mm.
$b$ — lățimea garniturii, mm.
$c_{sg}$ — coeficientul de siguranță la strîngerea garniturii.
$h_g$ — grosimea garniturii, mm.
$p_i$ — presiunea interioară, MPa.
$q$ — presiunea pe garnitură la montaj (prestrîngere) MPa.
$q_{dez}$ — presiunea pe garnitură la care are loc pierderea etanșeității pentru o presiune interioară, $p_i$, MPa.

**Bibliografie**


1. TÜCKMANTEL, J., Konstruktion, 33, nr. 2, 1981, p. 65.
2. FRANZ, G și WILKE, S., Maschinenbautechnik, Berlin, 26, nr. 3, 1987, p. 104.
3. KÄMPKES, W. și SCHWIND, H., Chem. Ing. Tech. 57, nr. 3, 1985, p. 260.
4. KÄMPKES, W., „Einflüsse der Dichtungsgeometrie auf die Gasleckage an Rohrleitungs-Flanschverbindungen mit It-Flachdichtungen"; Dissertation, Univ. Dortmund, 1982.
5. MICHEELY, A., „Untersuchungen an Rohrleitungsflanschen bei Betriebsbedingungen unter besonderer Berücksichtingung des Leckverhaltens", Dissertation, Univ. Dortmund, 1977.
6. * * * TGL-32903/13, Flanschverbindungen, dec. 1983.
7. * * * Standard CAER (proiect) „Norme și metode de calcul pentru asamblările cu flanșe", aprilie 1985.
8. WÖLFEL, J., Maschinenbautechnik, Berlin, 34, nr. 6, 1985, p. 214.
9. JINESCU, V. și TEODORESCU, N., Rev. Chim. (București), nr. 3, 1981, p. 286.
10. JINESCU, V. și TEODORESCU, N., Rev. Chim. (București), nr. 4, 1981, p. 385
11. JINESCU, V și TEODORESCU, N., Rev. Chim. (București), nr. 7, 1982, p. 671.
12. * * * Analiza rigidității, etanșeității și rezistenței asamblărilor cu flanșe inelare", partea a II-a, contract, Institutul Politehnic — București, catedra Utilaj Tehnologic-Chimic, 1986.
13. * * * ASME-Code, Diviziunea a VIII-a, secțiunea 1, p. 560.
14. * * * Prescripții tehnice, C 4—83, Colecția ISCIR, București, 1984, p. 116.



**Intrat în redacție: 13.III.1990**


# recenzii

P. A. GORRY, „BASIC Molecular Spectroscopy", **Spectroscopia moleculară în limbaj BASIC**, Butterworth, London-Boston-Durban, 1985, 144 pag.

Cartea este destinată pregătirii viitorilor specialiști în cercetarea structurii moleculare. Apărută recent (1985), ea face parte dintr-o colecție mai largă a editurii Butterworth (cu prestigiu recunoscut în publicarea literaturii științifice), dedicată aplicării metodelor moderne de prelucrare a datelor în diferite ramuri ale științei (de exemplu termodinamică și transferul căldurii, aero- și hidrodinamică, studiul materialelor, matematică numerică, metode matriciale, statistică, vibrații mecanice, economie etc.), iar în cazul de față pentru elucidarea unor probleme de structură moleculară pe baza datelor obținute prin spectroscopie. Domeniul abordat are o deosebită importanță fundamentală și aplicativă în cercetarea chimică, ceea ce este atestat și de faptul că el este prezent în programele de studiu al tuturor facultăților de chimie din țară. Contribuția principală a cărții constă în aceea că metodele respective de studiu, atît fizice cît și matematice, sînt transpuse în programe de calcul pentru evaluarea diverselor mărimi care contribuie la elucidarea structurii moleculare. Programele respective, elaborate de autor în limbajul relativ simplu dar eficient BASIC, sînt destinate de exemplu calculările nivelelor energetice ale unor molecule simple, a constantelor rotaționale sau vibraționale, a lungimii legăturilor chimice, a structurii rotaționale a benzilor vibraționale etc. Spectrul problemelor tratate reiese mai detaliat din cuprinsul cărții. În carte sînt expuse sistematic bazele teoretice ale calculelor, iar un capitol introductiv familiarizează pe cititor cu limbajul BASIC, mult utilizat în instituțiile de învățămînt superior din țara noastră și accesibil calculatoarelor românești.

Prin structura sa, care se bazează pe o tratare teoretică elementară și oarecum didactică, exemplificată cu modele moleculare simple (molecule bi- și triatomice) și pe utilizarea unui limbaj computațional de asemenea simplu, accesibil studenților, cartea se adresează mai ales studenților și cadrelor didactice de la facultățile de chimie și de fizică ale universităților. Procedeele de investigare a structurii moleculare pe baza datelor spectroscopice și programele de calcul al diverșilor parametri moleculari sînt clar expuse și pot constitui o bază pentru pregătirea de seminar sau de laborator. Cartea concentrează într-un număr redus de pagini aproape toate aspectele procesării prin BASIC a datelor spectroscopice moleculare. Selectarea unei anumite probleme este facilitată de un indice de subiecte, iar cititorul interesat în aprofundarea anumitor aspecte este îndrumat după fiecare capitol spre consultarea unor lucrări mai complete.

**A. Butucelea**

GHEORGHE D. PASAT

# Încărcarea hidrodinamică a amenajărilor interioare.

## III. Verificarea modelelor de încărcare—rezemare din şicanele radiale

C.Z.: 532.5:66.023.23

*Modelarea matematică a curgerii fluidelor, indusă de turbină, a încărcării şi a rezemării şicanelor radiale au necesitat realizarea unor standuri şi programe experimentale adecvate. Rezultatele experimentale vin să confirme modelele matematice utilizate, în aprecierea încărcării şi a rezemării şicanelor, a stărilor de tensiuni şi deformaţii determinate analitic pe baza teoriei plăcilor plane.*

*The mathematical modelling of the turbine induced fluid flow, of the loading and suspending of radial septums requested the existance of adequate stands and experimental programmes. The experimental results are in good agreement with the mathematical models as regards the estimation of the loading and suspending of septums, the estimation of the stresses and strains analytically determined by the flat plates theory.*

*Математическое моделирование течения жидкостей, индуктированное турбиной, загрузки и подпирания радиальных перегородок потребовали осуществления соответствующих испытательных стэндов и программ. Экспериментальные результаты подтверждают математические модели использованные для оценки загрузки и подпирания перегородок, состояний напряженности и деформации, которые установлены аналитическим путем на основе теории тарельчатых пластинок.*

În lucrări anterioare [1—3] s-au prezentat elementele de modelare matematică a curgerii fluidelor, induse de turbină, a regimului hidrodinamic al amenajărilor interioare şi a stării de tensiuni din şicanele plasate radial. Rezultatele analitice ale modelelor matematice ale cazurilor de încărcare — rezemare ale şicanelor radiale sînt în concordanţă cu unele aprecieri din literatură [4—6].

În cele ce urmează se prezintă standurile experimentale, programele de derulare a experimentelor privind determinarea stării de tensiuni din şicanele radiale şi rezultatele obţinute.

### I. Mijloace experimentale

Starea de tensiuni din şicane s-a determinat utilizînd metoda de tensometrie rezistivă, pe un stand experimental (fig. 1) realizat prin adoptarea agitatorului cu elemente flexibile tip A.G.6, fabricat de I.A.U.C.—Bucureşti.

Pentru determinări, s-au utilizat mărci tensometrice rezistive tip I.H.120, produse de INCERC — Bucureşti. Lipirea mărcilor tensometrice şi impermeabilizarea lor s-au realizat cu răşină epoxidică Pentru verificarea gradului de impermeabilizare a mărcilor tensometrice s-au realizat măsurători comparative în aer, ulei de transformator E.T.10, STAS 10.130—75, şi soluţii apoase. Pentru etalonare şi măsurători s-a utilizat multimetrul digital E 0304 IEMI.

În ceea ce priveşte dispunerea mărcilor tensometrice, a trebuit rezolvată problema direcţiilor tensiunilor principale, ceea ce a impus realizarea de montaje cu mărci tensometrice în stea sau triunghi pe şicane de probe. Rezultatele au arătat că aceste direcţii corespund axelor *Ox* şi *Oy* (fig. 1).

Datorită lăţimii mici a şicanelor utilizate, nu s-au putut plasa cîte două mărci tensometrice în fiecare punct de determinare (corespunzător coordonatelor

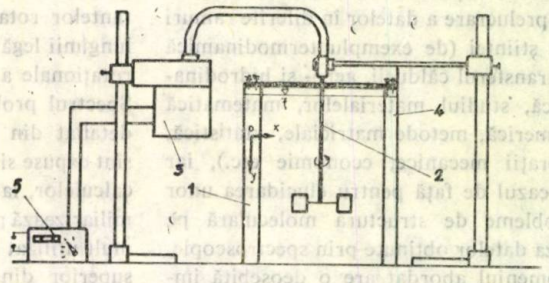



Fig. 1. Stand experimental pentru determinarea stării de tensiune din şicană:
*1* — vas din sticlă organică; *2* — arborele dispozitivului de amestecare; *3* — motovariator; *4* — şicană; *5* — variator de turaţie.

Nota a II-a a apărut în Rev. Chim. (Bucureşti) 39, nr. 10, 1988, p. 904.

Dr. ing. GHEORGHE D. PASAT, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Mecanică.

stabilite [3]). Variantele utilizate (plasarea pe două şicane de mărci tensometrice pentru determinarea lungirilor pe direcţia $Ox$ şi, respectiv, pe direcţia $Oy$, respectiv plasarea, pe aceeaşi şicană, de mărci tensometrice, alternativ pentru determinarea lungirilor pe direcţiile cerute, eventual cu folosirea a încă unei şicane identice pe care se inversează dispunerea mărcilor) au condus la rezultate puţin diferite valoric, ceea ce a permis utilizarea variantei 2, de dispunere a mărcilor tensometrice, mai uşor de realizat.

Aparatura electronică de măsurare şi înregistrare a fost de tip HOTTINGER BALDWIN MESSTECHNIK 3000 cu 100 de puncte de înregistrare.

## II. Programarea experimentelor

Aceasta a constat în planificarea lor astfel încît să se restrîngă volumul de lucru, asigurîndu-se reţinerea unor date concludente.

Elementul central al programării experimentelor l-a constituit planul experimental, cu precizarea mulţimii finite de puncte de măsurare. Pe baza unor experimente-test [7], s-au ales parametrii şi limitele acestora, în condiţiile configuraţiei geometrice a standului experimental realizat.

În cazul determinării stării de tensiune din şicanele radiale, s-a adoptat un plan experimental de tip „pătrat greco-latin multiplu" (fig. 2), utilizîndu-se ca medii de lucru apa şi uleiul de transformator, iar ca diametru relativ al amestecătorului $d/D = 1/3$. (fig. 2).

## III. Rezultate experimentale

Rezultatele experimentale, adică valorile medii* ale lungirilor relative $\varepsilon_x$ şi $\varepsilon_y$, sînt prezentate în detaliu în lucrarea [7], în cadrul acestei lucrări preluîndu-se, sub formă de grafice, numai o parte dintre acestea, insistîndu-se numai asupra cazurilor I şi III de rezemare — solicitare — încărcare [2, 3].

Asupra cazului I se fac următoarele precizări:

— valorile lungirilor depind de înălţimea de plasare a amestecătorului, respectiv de poziţia reciprocă amestecător — şicană;

— lungirile pe direcţia $Ox$ ($\varepsilon_x$) sînt maxime în secţiunea obţinută prin intersectarea planului median al turbinei cu şicana (fig. 3, *a*) şi se atenuează foarte repede, astfel încît la distanţe $\bar{y} > + \bar{b}_s$ devin nesemnificative;

— lungirile pe direcţia $Oy$ ($\varepsilon_y$) sînt neglijabile, fapt confirmat de determinări ($\varepsilon_y = 0$); valorile calculate indică atingerea unui maxim în planul median al turbinei (fig. 3, *b*); de remarcat faptul că $\varepsilon_y/\varepsilon_x \sim 10^{-3}$.

* Medierea s-a realizat în raport cu timpul, datorită inerţiei punţii de măsură.

| Medii / Turaţie | Apă | | | Ulei transformator | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 100 | Ax | By | Cz | Bz | Cx | Ay |
| 200 | Bz | Cx | Ay | Cy | Az | Bx |
| 300 | Cy | Az | Bx | Ax | By | Cz |

| | A | B | C |
|---|---|---|---|
| $b_s/D$ | 0,08 | 0,1 | 0,12 |

| | x | y | z |
|---|---|---|---|
| $N_o$ | 1 | 2 | 3 |

Fig. 2. Plan experimental pentru studiul stării de tensiune.

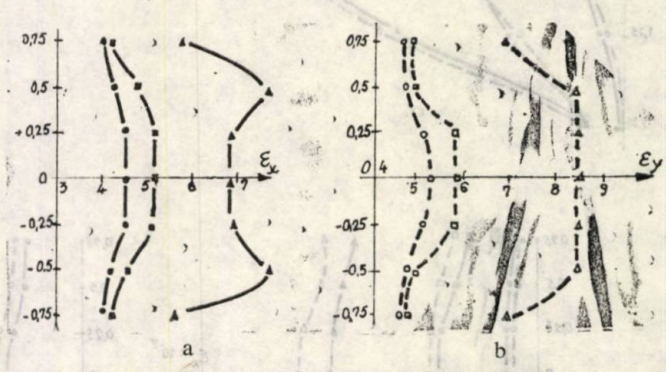



Fig. 3. Dependenţa lungirilor relative în funcţie de turaţia amestecătorului pentru cazul I de rezemare — solicitare — încărcare:
*a* — dependenţa lungirilor relative $\varepsilon_x$; *b* — dependenţa lungirilor relative $\varepsilon_y$

Pentru cazul III:

— valorile lungirilor relative pe direcţia $Ox$ ($\varepsilon_x$) sînt practic constante (fig. 4, *a*) şi mai mici decît cele de pe direcţia $Oy$ ($\varepsilon_y/\varepsilon_x = 3 \ldots 5$);

— lungirile relative $\varepsilon_y$ sînt mici în zona de rezemare ($\bar{y} = \pm 0{,}75$) şi cresc rapid spre centrul şicanei (fig. 4, *b*), ceea ce corespunde unei plăci plane încărcată cu o sarcină uniform distribuită şi rezemată corespunzător cazului analizat;

— dependenţa lungirilor $\varepsilon_x$ funcţie de raportul $\bar{b}_s/\bar{l}_s$, este redată în figura 5; se observă dependenţa directă $\varepsilon_x - \bar{b}_s/\bar{l}_s$.

Elementul comun cazurilor de rezemare — solicitare — încărcare, considerate în lucrare, este dependenţa directă a lungirilor $\varepsilon_x$ şi $\varepsilon_y$ de turaţia amestecătorului.

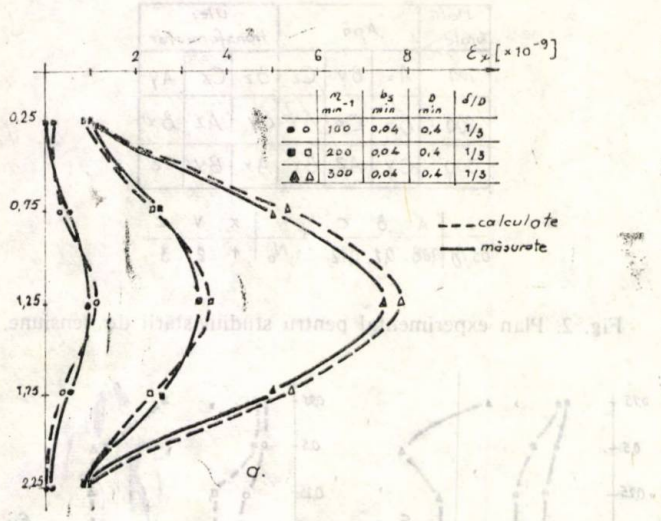
## IV. Concluzii

Determinarea pe cale experimentală a lungirilor relative $\varepsilon_x$ şi $\varepsilon_y$ permite estimarea stării de tensiune reală din şicanele radiale, corespunzător modalităţii de rezemare — încărcare, prin precizarea tensiunilor principale:

$$\sigma_x = \frac{E}{1 - \nu^2} (\varepsilon_x + \nu \cdot \varepsilon_y)$$

şi:

$$\sigma_y = \frac{E}{1 - \nu^2} (\varepsilon_y + \nu \cdot \varepsilon_x)$$



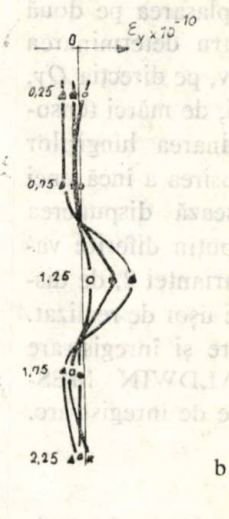
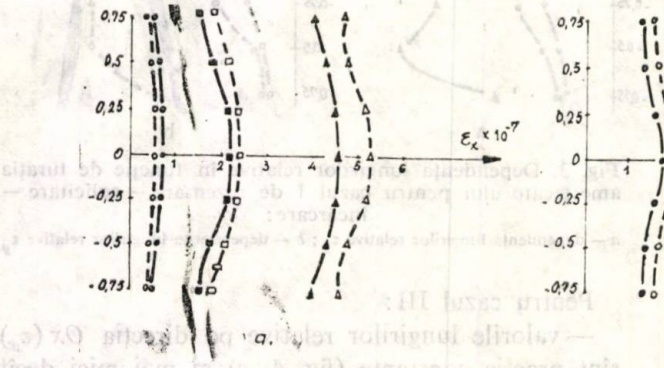




Fig. 4. Dependența lungirilor relative în funcție de turația amestecătorului pentru cazul III de rezemare — solicitare — încărcare:
*a* — dependența lungirilor relative $\varepsilon_x$; *b* — dependența lungirilor relative $\varepsilon_y$



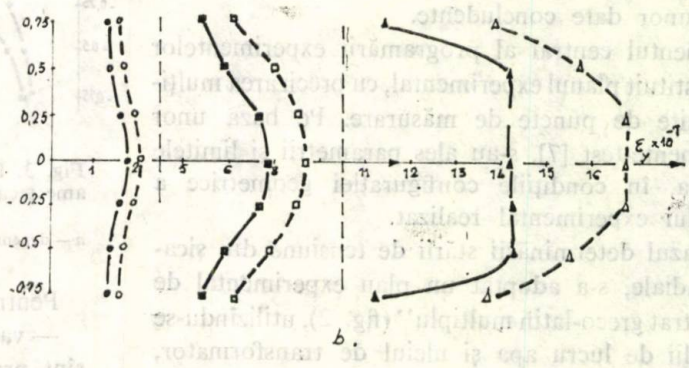




Fig. 5. Dependența lungirilor relative $\varepsilon_x$ în funcție de raportul $\bar{b}_s/\bar{l}_s$:
*a* — valori calculate; *b* — valori experimentale

Pentru dimensionarea șicanei se pot utiliza teoriile III și IV de rezistență, recomandate în cazul plăcilor plane [4].

În cazul poziționării incorecte a amestecătoarelor (cazul III), respectiv, se realizează suprapuneri ale zonelor de amestecare sau apar zone moarte din punctul de vedere al amestecării, rezultatele obținute nu mai verifică modulul de încărcare (fig. 5 *a*, curba ▲).

Pentru cazul I de rezemare — încărcare, abaterea datelor experimentale față de cele calculate se află în intervalul —15,2 — +15,7%, majoritatea aflîndu-se în limita a ± 6%.

Pentru cazul III, abaterea aceloraşi mărimi este mare (+6,4—19,8%), ceea ce se explică prin aceea că prin utilizarea unui număr sporit de amestecătoare solicitarea șicanelor crește proporțional cu acest număr.

Prin compararea datelor calculate cu cele experimentale rezultă, în medie, un raport de 1,6—1,85, pentru cazul utilizării a două amestecătoare identice și 2,4—2,6 pentru trei amestecătoare identice. Prin aceste rapoarte se verifică indirect faptul că, în cazul dispozitivelor de amestecare multiple, încărcarea nu crește proporțional cu numărul amestecătoarelor.

**Notații**

$b_s$ — lățimea șicanei, m;
$\bar{b}_s$ — lățimea adimensională a șicanei;
$d$ — diametrul (anvergura) amestecătorului, m:
$D$ — diametrul interior al reactorului cilindric, m;
$E$ — modulul de elasticitate longitudinal, MPa;
$l_s$ — lungimea șicanei, m;
$\bar{l}_s$ — lungimea adimensională a șicanei;
$n$ — turația amestecătorului, min$^{-1}$;
$\bar{y}$ — coordonata adimensională;
$\varepsilon_x$ — lungirea relativă pe direcția $Ox$;
$\varepsilon_y$ — lungirea relativă pe direcția $Oy$;
$T_x$ — tensiunea pe direcția $Ox$, MPa;
$T_y$ — tensiunea pe direcția $Oy$, MPa;
$\nu$ — coeficientul lui Poisson.

**Bibliografie**


1. PASAT, G. D. și RENERT, M., Studii și cercetări de mecanică aplicată 46, nr. 6, 1987, p. 513
2. PASAT, G. D., Rev. Chim. 38 (București), nr. 11, 1987, p. 1 030.
3. PASAT, G. D., Rev. Chim. 39 (București), nr. 10, 1988, p. 904.
4. TIMOȘENKO, S. P. și WEINOWSCHY-KRIEGER, S. „Teoria plăcilor plane și curbe", Ed. Tehnică, București, 1968.
5. NASH, W. A., J. Appl. Mech., 59, 1952, p. 33.
6. JANAMILLO, T. J., J. Appl. Mech., 57, 1950, p. 67.
7. PASAT, G. D., „Optimizarea dispozitivelor de amestecare ale reactoarelor chimice și biochimice de gabarit mare". Teză de doctorat, Institutul Politehnic — București, 1986.


Intrat în redacție: 16.V.1990

ALECSANDRU PAVEL
COSTICĂ STRĂTULĂ

# Avarierea unui rezervor tehnologic de mare capacitate (10 000 $m^3$) în circumstanțe de exploatare industrială. I

C.Z.: 621.643.004.64

*Se prezintă rezervorul respectiv, în principal și din punctul de vedere constructiv-tehnologic, reținîndu-se constatările preliminare semnificative. Se expune programul de studii, analize și lucrări efectuate. După ce se determină zestrea inițială de produse în rezervorul avariat, se expun parametrii regimului termic în momentul avariei, studiați experimental în laborator și se evaluează regimul termotehnologic corespunzător. Se reținunele aspecte privind proiectarea mecanică, în final expunîndu-se și interpretîndu-se rezultatele unor analize, determinări și încercări mecanice distructive.*

*The high capacity tank is presented from the viewpoints of its construction and technology, and the preliminary significant conclusions are drawn. The studying programme, the analyses and the experiments are then presented. After determining the initial content of the products in the damaged tank, the thermal condition parameters in the moment of damage are experimentally studied and the corresponding thermotechnological conditions are estimated. Certain aspect regarding the mechanical design are given and the results of the analyses, determinations and of the destructive mechanical tests are presented and interpreted.*

*Представляется главным образом—с конструктивно-технологической точки зрения—данный резервуар удерживая показательные предварительные установления. Излагается программа изучений, анализов и выполненных работ. После определения исходного содержания продуктов в потерпевшим аварию резервуаре, излагаются экспериментально изученные в лаборатории параметры температурного режима в моментгерт аварии и оценивается соответствующий теплотермический режим. Показаны аспекты относительно механического проектирования и в заключении представляются и интерпретируются результаты анализов, определении и механических деструктивных испытании.*

Integrat în sistemul unei instalații tehnologice industriale DAV, rezervorul studiat (fig. 1) este cilindric vertical de tip standard (așa-zis atmosferic), cu capac bombat autoportant fix și prezintă următoarele caracteristici principale constructiv-geometrice și de exploatare:

— pentru mantaua cilindrică cu grosime de perete variabilă (telescopată la exterior): $D_i = 32\,410$ mm este diametrul interior (peste tot invariabil; $H = 13\,000$ mm — înălțimea; $s_0 = 12$ mm, $s_v = 7$ mm și $s = 6$; 8; 10 și 11 mm — grosimea peretelui virolelor de bază, de vîrf și intermediare (VIII—II);

— pentru capacul bombat (sferic) fix, autoportant: $D_c = 32\,400$ mm reprezintă așa-numitul diametru de calcul; $H_c = 3\,420$ mm — înălțimea la pol a capacului; $R_c = 39\,829$ mm — raza (interioară) de curbură a capacului fix; $2\alpha = 48°$ — unghiul de înscriere al capacului; $s_c = 5$ mm — grosimea învelitorii capacului bombat (sferic) fix;

— pentru fundul ușor conic înspre interior: $s_f = 9$ mm este grosimea panoului periferic (șorțului marginal) al fundului; $s_{fc} = 6$ mm — grosimea panoului central al fundului; $i = 1{,}50\%$ — panta taluzului fundului ($i = 200b/D_i \rightarrow$ fig. 4);

— pentru rezervorul propriu-zis: $V_0 = 10\,000$ m³ — capacitatea nominală de depozitare; $\gamma_{max} = 950$ kg/m³ ($= 9\,316$ N/m³ $\approx 9{,}32$ N/dm³ $= 9{,}32 \cdot 10^{-6}$ N/mm³) — greutatea volumică maximă a produselor petroliere (necorosive) depozitate; $p = 200$ mm $H_2O = 19{,}62 \cdot 10^{-3}$ bar — presiunea manometrică în spațiul de vapori/gaze; $p_v = 40$ mm $H_2O = 3{,}92 \cdot 10^{-3}$ bar — presiunea vacuumetrică (respectiv vacuumul tehnologic) în spațiul de gaze/vapori; $p_{h\,max} = \gamma_{max} H = 1{,}211$ bar $= 0{,}121$ N/mm² — presiunea de lucru, hidrostatică, *maximă admisibilă*; $\gamma = 850$ kg/m³ $= 8\,336$ N/m³ $\approx 8{,}34$ N/dm³ $= 8{,}34 \cdot 10^{-6}$ N/mm³ $< \gamma_{max}$ — greutatea volumică a produsului petrolier aflat în rezervor (la circa 20°C) în momentul producerii evenimentului; $t_{max} = 90 \ldots 120$°C — temperatura maximă de depozitare;

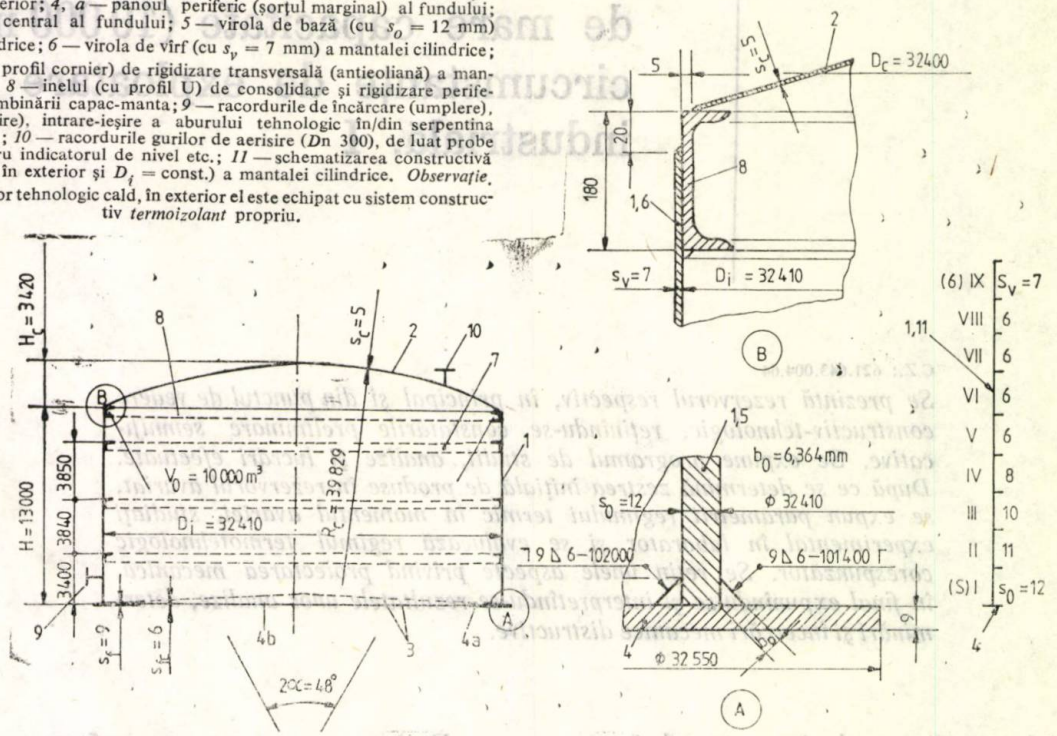
— pentru materialele de bază (table) utilizate → tabelul 1;

— pentru îmbinarea sudată (bilaterală) dintre manta și fund (detaliul *A* în fig. 1): $s_{at} = 0{,}7\, s_f \ldots s_f = 6{,}3 \ldots 9{,}0$ mm

Prof. dr. ing. ALECSANDRU PAVEL și prof. dr. ing. COSTICĂ STRĂTULĂ, Institutul de Petrol și Gaze — Ploiești. Facultatea de Tehologia Petrolului și Petrochimie.

Fig. 1. Rezervorul cilindric vertical de 10 000 m³, atmosferic, cu capac fix:

*1* — mantaua cilindrică; *2* — capacul sferic autoportant; *3* — fundul uşor conic înspre interior; *4*, *a* — panoul periferic (şorţul marginal) al fundului; *4*, *b* — panoul central al fundului; *5* — virola de bază (cu $s_0$ = 12 mm) a mantalei cilindrice; *6* — virola de vîrf (cu $s_v$ = 7 mm) a mantalei cilindrice; *7* — inelele (cu profil cornier) de rigidizare transversală (antieoliană) a mantalei cilindrice; *8* — inelul (cu profil U) de consolidare şi rigidizare periferică la nivelul îmbinării capac-manta; *9* — racordurile de încărcare (umplere), descărcare (golire), intrare-ieşire a aburului tehnologic în/din serpentina de încălzire etc.; *10* — racordurile gurilor de aerisire (*Dn* 300), de luat probe (*Dn* 150), pentru indicatorul de nivel etc.; *11* — schematizarea constructivă (cu telescopare în exterior şi $D_i$ = const.) a mantalei cilindrice. *Observaţie.* Fiind un rezervor tehnologic cald, în exterior el este echipat cu sistem constructiv *termoizolant* propriu.




reprezintă *lăţimea de forfecare* — teoretică — a cordoanelor de sudură, determinată [1] conform datelor de proiectare; aşadar, $s_{dt\,min}$ = 6,3 mm (teoretic) şi $s_{dt\,max}$ = 9,0 mm (de asemenea teoretic), această din urmă valoare corespunzînd preluării integrale a efectului încovoietor de contur.

Anterior producerii evenimentului tehnic, rezervorul s-a aflat, în decurs de cîteva zile, în stadiul debranşării tehnologice din sistem, în el aflîndu-se distilat de vacuum (vid), într-un strat cu înălţimea de $h_r$ = 450 mm (la temperatura de circa 20°C) şi apă decantată. Din motive de operare tehnologică, la un anumit moment, s-a impus pomparea din instalaţia DAV în rezervorul respectiv a reziduului de vacuum (vid), avînd o temperatură mai mare decît cea normală (v. anexa), egală cu cel mult 90...120°C. Evident, aceasta a necesitat *pregătirea rezervorului* pentru încărcarea produsului petrolier fierbinte, constînd, în principal, din: drenarea la canal, prin cepul de sifonare (*9* în fig. 2), a apei decantate, înălţimea stratului de apă nedrenabilă, la gura cepului de

**Tabelul 1**

MATERIALELE DE BAZĂ UTILIZATE ŞI PRINCIPALELE LOR CARACTERISTICI ELASTOMECANICE

| Caracteristica elastomecanică sau denumirea componentei | Marca oţelului (table) | | |
|---|---|---|---|
| | 09G2 (GOST 5058—65) | OL 37 (STAS 500 [3]) | |
| | | 4*k* | 1*n* |
| Virola de bază | DA | — | — |
| Celelalte virole | — | DA | — |
| Panourile fundului | — | DA | — |
| Învelitoarea capacului | — | — | DA |
| Limita tehnică de curgere, minimă, $\sigma_c = R_{p\,0,2}$ N/mm² | 304 | 235,0 | |
| Rezistenţa de rupere, minimă, $\sigma_r = R_m$, N/mm² | 441 | 362,8 | |
| Simplexul de caracterizare mecanică $\bar{\sigma} = \sigma_c/\sigma_r$ | 0,689 | 0,648 | |
| Modulul de elasticitate longitudinal (modulul lui Young) *E*, N/mm² | $2{,}06 \cdot 10^5$ | $2{,}06 \cdot 10^5$ | |
| Coeficientul de contracţie transversală (coeficientul lui Poisson) $\mu$ | 0,30 | 0,30 | |

*Notă*: $\sigma^{fund}_{c\,min}/\sigma^{manta}_{c\,min} = 0{,}7742 \rightarrow 77{,}42\%$ şi $\sigma^{fund}_{r\,min}/\sigma^{manta}_{r\,min} = 0{,}8222 \rightarrow 82{,}22\%$.

sifonare, fiind de $h_a = 50$ mm; deschiderea capacelor gurilor de aerisire (*Dn* 300) și de luat probe (*Dn* 150); omogenizarea masică și termică îndelungată a zestrei de produs din rezervor prin pompare preliminară cu debit mic; în sfîrșit, trecerea treptată la încărcarea propriu-zisă cu reziduu fierbinte, într-un regim normal de pompare. De remarcat următoarele:

a) metodologia de pregătire și începere a depozitării propriu-zise a reziduului de vacuum, fierbinte, în rezervorul dat a fost întrutotul cea conformă;

b) evacuarea (drenarea) totală (100%) a apei decantate din rezervor nu era posibilă și — cum se va evidenția în continuare — nici nu era necesară, iar controlul drenării complete a apei „de fund" era exclus; de altfel, nici modernizarea sistemului de drenare, efectuată prin lucrări de refacere postavarie, nu asigură și nici nu poate asigura un control direct privind evacuarea în totalitate (100%) din rezervor a apei decantate;

c) rezervorul în discuție fiind *tehnologic* și, deci, nefiind inclus în clasa rezervoarelor de depozitare îndelungată propriu-zisă, nu se impunea necesitatea golirii sale complete (totale) prealabile, el avînd în dotare un dispozitiv de drenare prin sifonare și nici vizitarea fundului în vederea examinării stării sale tehnice generale și, eventual, a evidențierii stării de defecte la nivelul îmbinărilor sudate fund-manta;

d) referitor la îmbinările sudate în colț, în general și la îmbinările sudate fund-manta (detaliul *A* în fig. 1), în particular:

— examinarea defectoscopică nedistructivă, respectiv controlul calitativ nedistructiv, prin procedeele și cu mijloacele *uzuale* — ultrasonice (US), cu radiații penetrante (RP) roentgen sau gamma și/sau cu pulberi magnetice (PM) —, fie implică dificultăți tehnice adeseori insurmontabile, ceea ce îi limitează drastic utilitatea, fie se soldează cu rezultate neconcludente, ceea ce o face superfluă;

— singurele modalități *practice* de examinare calitativă sînt: examinarea vizuală obișnuită, examinarea vizuală cu lupa și examinarea cu lichide penetrante (LP) — acestea urmînd a se aplica riguros pentru fiecare strat de sudură în parte și, deci, anterior executării stratului următor de sudură; din păcate, asupra modului cum s-a urmărit calitatea straturilor îmbinărilor sudate fund-manta nu se pot emite opinii, deoarece nu s-a putut cunoaște proiectul de execuție sau altă documentație tehnică similară privind rezervorul avariat.

La circa două ore de la inițierea pompării în rezervor a reziduului fierbinte de vacuum (vid), intempestiv și scurt timp precedată de zguduire, a survenit *starea de avarie* (cu două victime umane — un decedat și un grav rănit) ilustrată sugestiv în figura 2, fundul dislocîndu-se de manta pe 30 ... 40% din conturul său periferic.

## 1. Constatări preliminare principale

Față de disponibilitățile de capacitate portantă, pe care le prezintă structurile inginerești de tipul rezervorului avariat [2], în condițiile unei execuții industriale corecte și conforme, modalitatea de operare, materializată ca atare, nu putea constitui un argument singular al cedării cu totul *netipice* care a avut loc și aceasta chiar dacă evacuarea apei decantate din rezervor nu era (și nici nu putea fi) totală.

Pînă la survenirea stării de avarie, regimul termic al rezervorului de 10 000 m³ nu putea fi nici șocant și nici măcar drastic, deoarece:

— zestrea de produs din rezervor a fost corespunzător de mare pentru asigurarea unei cvasiuniformizări, la valori moderate, a intensității cîmpului de temperatură;

— rezervorul era izolat termic la exterior;

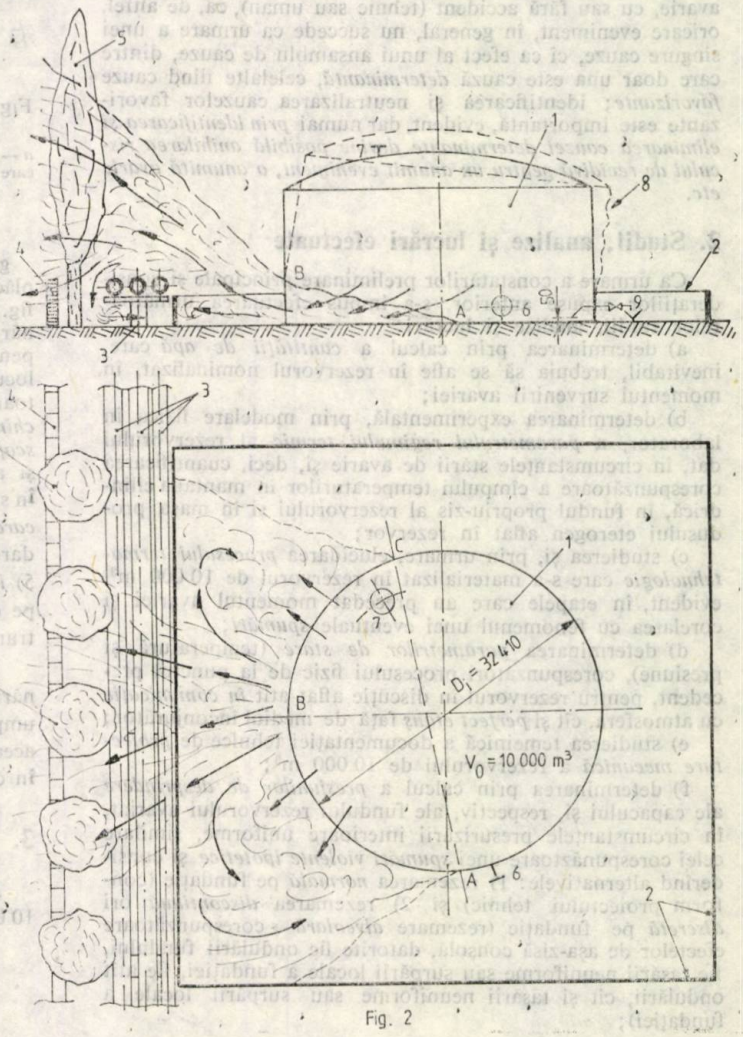



Fig. 2. Avarierea rezervorului cilindric vertical, tehnologic, de 10 000 m³:

*1* — rezervorul propriu-zis; *2* — digul protector (val de pămînt pe latura spre estacadă și gard betonat pe celelalte laturi); *3* — estacada la sol a unor conducte termoenergetice; *4* — gardul din cărămidă al incintei industriale; *5* — arborii de decor ai incintei industriale; *6* — racordurile tehnologice (*9* în fig. 1); *7* — racordurile gurilor (*10* în fig. 1); *8* — zona de manta afectată de colaps; *9* — cepul de sifonare cu robinet pentru drenarea la canal a apei „de fund" din rezervor.

Fig. 2

— fundul rezervorului s-a aflat plasat pe un pat elastic de nisip compactat, bitumat şi hidrofobizat.

În circumstanţele spumării violente a apei în rezervoarele atmosferice de hidrocarburi care sînt *ermetice*, deci care nu sînt în comunicaţie directă cu atmosfera (alternativa cea mai periculoasă), cedarea se produce întotdeauna — potrivit criteriilor de securitate tehnică avute în vedere chiar din faza de proiectare — la nivelul îmbinării dintre capacul fix şi mantaua cilindrică. Prin concepţia şi structurarea constructivă se asigură, astfel, evitarea distrugerii rezervoarelor similare, în ansamblul lor. În mod uzual, presiunea din interiorul *rezervorului ermetic*, la care cedează îmbinarea capac-manta, este de 10...20 de ori mai mică decît cea la care cedează mantaua cilindrică la nivelul îmbinării cu panoul periferic (şorţul marginal) al fundului.

Tipul de cedare (distrugerea intempestivă şi pe distanţă mare — 30...40% din perimetru — a sudurii în colţ bilaterale dintre fund şi manta, pe alocuri traiectoria ruperii propagîndu-se şi prin panoul periferic al fundului), cu totul *netipic* pentru alternativa suprapresurizării interioare, de exemplu prin spumare ipotetică, dar întrutotul *tipic* pentru alternativa existenţei de amorse (una sau mai multe, înlănţuite) de tipul anumitor defecte de sudare, nu s-a luat în seamă în analizele tehnice efectuate anterior, ceea ce — date fiind consecinţele şi implicaţiile avariei — apare de-a dreptul deosebit de surprinzător.

Analizele şi expertizele tehnice, efectuate anterior, au reţinut drept *cauză unică* a evenimentului în discuţie numai fenomenul spumării produsului aflat în rezervor. Trebuie remarcat, însă, că: 1) prezenţa apei în rezervor a fost acceptată, de altfel într-o cantitate normală, inevitabilă şi neincriminabilă, pe baza unor consideraţii de logică matematică şi nu s-a putut proba material; 2) existenţa fenomenului de spumare nu s-a confirmat prin efectele sale, care sînt inconfundabile şi, deci, a rămas ca o simplă şi unică alternativă ipotetică, comodă din anumite puncte de vedere; 3) orice avarie, cu sau fără accident (tehnic sau uman), ca, de altfel, oricare eveniment, în general, nu succede ca urmare a unei singure cauze, ci ca efect al unui ansamblu de cauze, dintre care doar una este cauză *determinantă*, celelalte fiind cauze *favorizante*; identificarea şi neutralizarea cauzelor favorizante este importantă, evident, dar numai *prin identificarea şi eliminarea cauzei determinante devine posibilă anihilarea riscului de recidivă pentru un anumit eveniment, o anumită avarie etc.*

## 2. Studii, analize şi lucrări efectuate

Ca urmare a constatărilor preliminare principale şi consideraţiilor expuse anterior, s-a impus efectuarea următoarelor studii, analize şi lucrări:

a) determinarea prin calcul a *cantităţii de apă* care, inevitabil, trebuia să se afle în rezervorul nominalizat, în momentul survenirii avariei;

b) determinarea experimentală, prin modelare fizică în laborator, a *parametrului regimului termic* al rezervorului dat, în circumstanţele stării de avarie şi, deci, cuantificarea corespunzătoare a cîmpului temperaturilor în mantaua cilindrică, în fundul propriu-zis al rezervorului şi în masa produsului eterogen aflat în rezervor;

c) studierea şi, prin urmare, elucidarea *procesului termotehnologic* care s-a materializat în rezervorul de 10 000 m³, evident, în etapele care au precedat momentul avariei şi corelarea cu fenomenul unei eventuale *spumări*;

d) determinarea *parametrilor de stare* (temperatură şi presiune), corespunzători procesului fizic de la punctul precedent, pentru rezervorul în discuţie aflat atît *în comunicaţie* cu atmosfera, cît şi *perfect etanş* faţă de mediul înconjurător;

e) studierea temeinică a documentaţiei tehnice de *proiectare mecanică* a rezervorului de 10 000 m³;

f) determinarea prin calcul a *presiunilor de desprindere* ale capacului şi, respectiv, ale fundului rezervorului avariat, în circumstanţele presurizării interioare uniforme, similare celei corespunăztoare unei *spumări violente ipotetice* şi considerînd alternativele: 1) rezemarea *normală* pe fundaţie (conform proiectului tehnic) şi 2) rezemarea *discontinuă* ori *discretă* pe fundaţie (rezemare *alveolară* → corespunzătoare efectelor de aşa-zisă consolă, datorite fie ondulării fundului, fie tasării neuniforme sau surpării locale a fundaţiei, fie atît ondulării, cît şi tasării neuniforme sau surpării locale a fundaţiei);

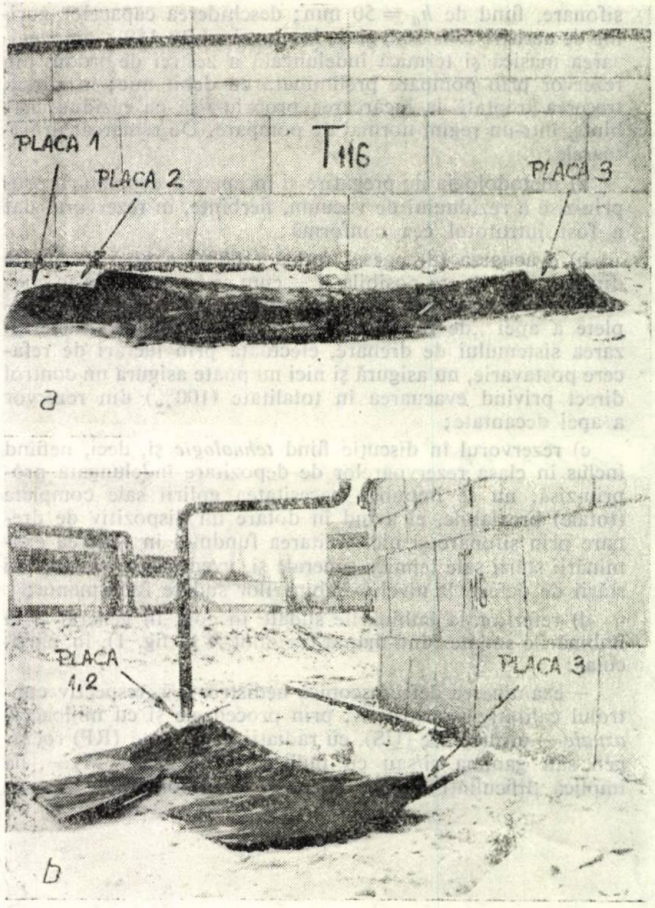



Fig. 3. Cupoanele-deşeu ale virolei de bază a rezervorului de 10 000 m³ avariat:

*a* — vedere frontală; *b* — vedere laterală; *PLACA 1, 2, 3* — locurile din care s-au decupat carotele (probele de material în formă de plăci) numerotate convenţional prin *1, 2, 3*.

g) decuparea unor *carote* (probe de material în formă de plăci) din tablele virolei inferioare (cea mai de jos, de bază-fig. 1) şi din panoul periferic al fundului, la nivelul îmbinării sudate distruse „fund-manta" (detaliul *A* în fig. 1), pentru aceasta folosindu-se cupoanele-deşeu încă aflate la locul avariei (fig. 3), în scopul efectuării oficiale a următoarelor determinări experimentale şi încercări [10]: 1) *analiza chimică* a materialelor de bază utilizate; 2) *analiza macroscopică şi miscroscopică* a suprafeţelor de rupere (casurilor) şi a sudurilor; 3) *duritatea* în materialele de bază (MB), în suduri (S) şi în zonele de influenţă termică (ZIT); 4) *încercarea de întindere/tracţiune* la temperatura ambiantă (standard normală, de 20°C) pe epruvete prelevate transversal; 5) *încercări de încovoiere prin şoc* la 20°C, 0°C şi −20°C pe epruvete longitudinale şi, respectiv, la 20°C pe epruvete transversale;

h) evaluarea *disponibilităţii de capacitate portantă* a îmbinării sudate fund-manta a rezervorului avariat în condiţiile umplerii (încărcării) treptate cu produs petrolier, pentru aceasta valorificîndu-se rezultatele experimentale obţinute în cadrul programului de la aliniatul precedent.

## 3. Zestrea iniţială de produse în rezervorul avariat

Aria secţiunii transversale tehnologice a rezervorului de 10 000 m³ (fig. 1,4) fiind:

$$A_i = \frac{\pi D_i^2}{4} = \frac{\pi \cdot 32{,}41^2}{4} = 824{,}57 \text{ m}^2,$$

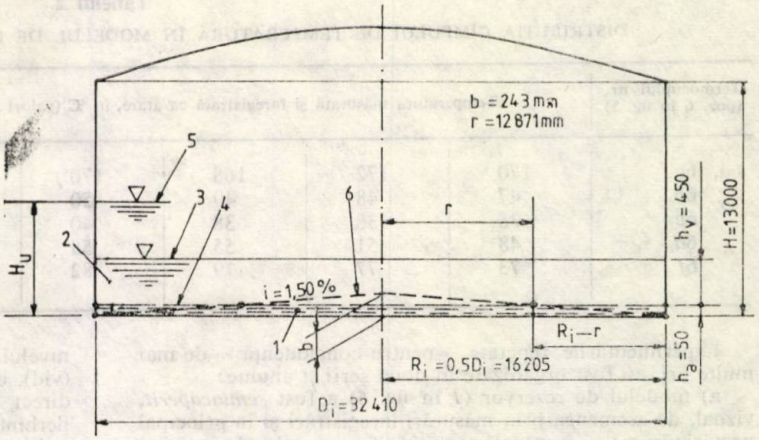



Fig. 4. Zestrea inițială de produse în rezervorul avariat:

*1* — stratul apei decantate, cu înălțimea $h_a = 50$ mm (aici $h_a$ se identifică cu înălțimea de la fundul rezervorului și pînă la gura cepului de sifonare → *9* în fig. 2); *2* — stratul distilatului de vacuum (vid), cu înălțimea $h_v = 450$ mm; *3* — nivelul de umplere în stadiul inițial, cu înălțimea $(h_v + h_a) = 500$ mm; *4* — nivelul apei care nu se putea evacua din rezervor prin drenare, folosind cepul de sifonare; *5* — nivelul de umplere la un moment dat, cu înălțimea $H_u$; *6* — profilarea conică a fundului de rezervor.

iar volumul tehnologic unitar, corespunzător la 1 cm din înălțimea utilă a spațiului tehnologic de depozitare*, avînd valoarea normată:

$V_1 = 0{,}01 A_i = 0{,}01 \cdot 824{,}57 = 8{,}2457$ m³ (lichid)/cm (înălțime), rezultă că, inițial, întrucît $h_v = 450$ mm, în rezervor s-a aflat următoarea *cantitate de distilat de vacuum (vid)*:

$$V_v = V_1 h_v = 8{,}2457 \cdot 45 = 371 \text{ m}^3,$$

respectiv:

$$M_v = \rho_{15}^{15} V_v = 0{,}88 \cdot 371 = 326{,}48\ t = 326\,480 \text{ kg},$$

unde $\rho_{15}^{15} = 0{,}88$ t/m³ = 880 kg/m³ reprezintă densitatea distilatului de vacuum (vid). Se reamintește că, în stadiul incipient, temperatura produselor din rezervor a fost de aproximativ 20°C.

Panta fundului de rezervor este de $i = 1{,}50\%$ (fig. 4), pentru care corespund dimensiunile:

$$b = \frac{i D_i}{200} = \frac{1{,}5 \cdot 32\,410}{200} = 243 \text{ mm} \quad \begin{cases} \ll h_v = 450 \text{ mm}; \\ \gg h_a = 50 \text{ mm}; \end{cases}$$

$$r \doteq \frac{D_i}{2}\left(1 - \frac{h_a}{b}\right) = \frac{32\,410}{2} \cdot \left(1 - \frac{50}{243}\right) = 12\,871 \text{ mm}.$$

Ca urmare, *cantitatea de apă* aflată inițial în rezervor a fost (fig. 4):

$$V_a = \frac{\pi D_i^2 h_a}{4}\left[1 - \frac{1}{3}\left(1 + \frac{4r^2}{D_i^2} + \frac{2r}{D_i}\right)\right] =$$

$$= \frac{\pi \cdot 32{,}41^2 \cdot 0{,}05}{4} \cdot \left[1 - \frac{1}{3}\left(1 + \frac{4 \cdot 12\,871^2}{32\,410^2} + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{2 \cdot 12\,871}{32\,410}\right)\right] = 7{,}905 \text{ m}^3,$$

respectiv:

$M_a = \rho_a V_a = 1\,000 \cdot 7{,}905 = 7\,905$ kg,

aici $\rho_a = 1\,000$ kg/m³ fiind densitatea apei decantate în rezervor.

## 4. Parametrii regimului termic al rezervorului avariat

Introducîndu-se reziduul de vacuum (vid) *fierbinte* peste „masivul" *rece* existent în rezervor sub forma straturilor suprapuse de apă decantată și distilat de vacuum (vid), evident, temperatura sistemului tehnologic dat — alcătuit din componentele metalice principale ale rezervorului (manta, fund, racorduri etc.) și din produsele aflate, respectiv pompate în rezervor — se modifică în mod continuu, după caz, crescînd sau descrescînd, dar în permanență vor fi prezente așa-numitele gradiente de temperatură atît în planurile orizontale, succedate pe înălțimea mantalei cilindrice, cît și în planurile verticale, rotite în jurul axei verticale a rezervorului. Evaluarea prin calcul a parametrilor unor asemenea cîmpuri de temperatură fiind inabordabilă ca atare, s-a procedat la investigarea *experimentală*, în condiții de laborator, materializîndu-se cîteva serii de modelări tehnologice pe instalația redată schematic în figura 5.

Înălțimile tehnologice *inițiale*, în modelul de rezervor (*1* în fig. 5), au fost de 5 mm, pentru stratul inferior de apă și de 45 de mm, pentru stratul superior al distilatului de vacuum (vid), asigurîndu-se o reproducere la scara de 1/10 față de rezervorul real, avariat. Alimentarea cu reziduul fierbinte (din vasul *3* în fig. 5) s-a menținut la debitul care a garantat o creștere cu 4 cm/h a nivelului de lichid în modelul de rezervor, reproducîndu-se de asemenea la scara de 1/10 viteza creșterii aceluiași nivel în rezervorul real.

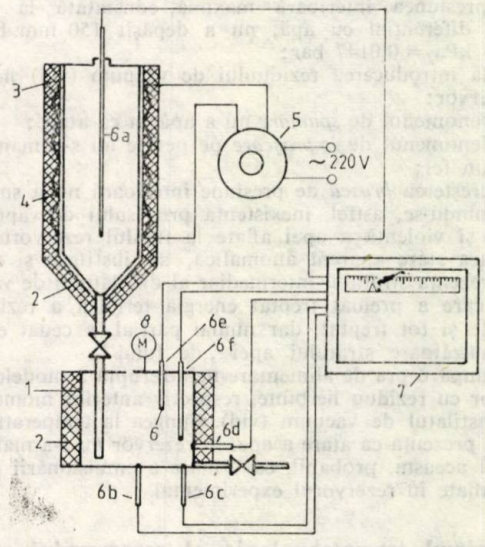



Fig. 5. Instalația de laborator privind modelarea tehnologică a regimului termic din rezervorul avariat:

*1* — modelul de rezervor cilindric vertical, din oțel carbon, cu diametrul interior de 140 mm; *2* — izolația termică (vată minerală); *3* — vasul de alimentare cu gudron (reziduu de vacuum/vid) fierbinte; *4* — sistemul electric de încălzire; *5* — autotransformatorul sistemului electric de încălzire; *6* — termocuplurile (*a* — plasat în vasul de alimentare; *b* — fixat în centrul geometric al fundului rezervorului; *c* — fixat la periferia fundului de rezervor, în opoziție diametrală cu piciorul de alimentare al vasului *3*; *d* — fixat pe mantaua cilindrică, în treimea sa inferioară; *e* — plasat în masa reziduului cu care s-a alimentat rezervorul *1*; *f* — plasat la partea superioară corespunzătoare nivelului distilatului de vacuum/vid); *7* — înregistratorul de temperatură; *8* — manometrul diferențial (cu apă).

* Corecția implicînd conicitatea ($i = 1{,}50\%$) fundului rezerv ... nu modifică sensibil datele problemei.

**Tabelul 2**

DISTRIBUȚIA CÎMPULUI DE TEMPERATURĂ ÎN MODELUL DE LABORATOR AL REZERVORULUI AVARIAT

| Termocuplul nr. (poz. 6 în fig. 5) | Temperatura măsurată și înregistrată ca atare, în °C (valori *maxime*, medii pentru mai multe serii de experimentări) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6*a*, 6*e* | 170 | 172 | 168 | 170 | 170 | 175 | 170 | 172 |
| 6*b* | 47 | 48 | 49 | 50 | 51 | 52 | 53 | 54 |
| 6*c* | 38 | 38 | 38 | 40 | 41 | 42 | 42 | 43 |
| 6*d* | 48 | 51 | 55 | 58 | 61 | 64 | 66 | 69 |
| 6*f* | 73 | 77 | 79 | 82 | 88 | 90 | 94 | 102 |

Experimentările, repetate — pentru concludență — de mai multe ori, au fost organizate în două serii și anume:

a) modelul de rezervor (*1* în fig. 5) a fost *semiacoperit*, vizual, de asemenea prin măsurări/înregistrări și în principal urmărindu-se: — eventuala apariție a fenomenelor de *spumare* și/sau de *împroșcare*, ca urmare inevitabilă a vaporizării bruște și violente a apei „de fund"; — modificarea (creșterea) în timp a temperaturilor măsurate/înregistrate și distribuția în sistem a acestora;

b) modelul de rezervor (*1* în fig. 5) a fost *acoperit* cu capac etanș și izolat termic, capacul respectiv fiind prevăzut cu un știuț mic, care s-a racordat la manometrul diferențial cu apă și cu un orificiu deschis ⌀ 1,5 mm, care modela gurile de aerisire (⌀ 300 mm) și de luat probe (⌀ 150 mm)*; de această dată, alimentîndu-se modelul de rezervor cu reziduu fierbinte, în mod special a fost urmărită creșterea de presiune interioară.

Deși nu se poate spune că realitățile din rezervorul avariat s-au transpus *întrutotul* pe modelul experimental de laborator, au rezultat, totuși, următoarele:

1) cîmpul de temperatură a avut distribuția care se redă în tabelul 2 și care confirmă direct „perfecțiunea tehnică" a amestecării intime între reziduul fierbinte, introdus în rezervor și distilatul de vacuum (vid), aflat inițial în același rezervor; în ipoteza unei amestecări complete, temperatura medie a amestecului respectiv, obținută dintr-un bilanț termic pe sistem [8] corespunzător momentului avariei, ar fi fost de 118°C și, prin urmare, ar fi fost, practic, egală cu temperatura maximă (120°C) admisă pentru depozitarea tehnologică industrială a reziduului de vacuum (vid);

2) presiunea interioară maximă, constatată la manometrul diferențial cu apă, nu a depășit 150 mm $H_2O$ = = 1,47 kPa = 0,0147 bar;

3) la introducerea reziduului de vacuum (vid) fierbinte în rezervor:

— fenomenul de *spumare* nu a apărut ca atare;

— fenomenul de *împroșcare* pe perete nu s-a manifestat în vreun fel;

— creșterea *bruscă* de presiune interioară nu a survenit, confirmîndu-se, astfel, inexistența procesului de vaporizare bruscă și violentă a apei aflate la fundul rezervorului; o asemenea stare aparent anomalică, se justifică și explică prin prezența stratului intermediar al distilatului de vacuum (vid), care a preluat treptat energia termică a reziduului fierbinte și tot treptat, dar numai parțial, a cedat energia corespunzătoare stratului apei „de fund";

4) după o oră de alimentare neîntreruptă a modelului de rezervor cu reziduu fierbinte, respectiv anterior momentului cînd distilatul de vacuum (vid) ajungea la temperatura de 100°C, prezența ca atare a apei în rezervor nu s-a mai constatat și aceasta, probabil, ca urmare a emulsionării produselor aflate în rezervorul experimental.

## 5. Regimul termotehnologic al rezervorului avariat

La rezervorul industrial în cauză, priza de alimentare cu reziduul de vacuum (vid) fierbinte s-a aflat la 150 mm sub nivelul stratului celor $V_v = 371$ m³ de distilat de vacuum (vid), existent în sistem, ceea ce a exclus a priori contactul direct și imediat între stratul apei „de fund" și reziduul fierbinte. Cum s-a constatat experimental în paragraful precedent, stratul intermediar al distilatului de vacuum (vid) a îndeplinit funcțiile unui așa-zis „strat tampon", el preluînd treptat, destul de lent și în cea mai mare parte, energia termică a reziduului fierbinte ce pătrundea în incintă. Oricum, însă, în timp, temperatura amestecului din rezervor a crescut continuu, ca urmare a alimentării neîntrerupte (cu un debit de circa 320 m³/h) cu reziduu de vacuum (vid) fierbinte, dar aceasta nu a putut implica și o omogenizare termică multidirecțională *. Cînd temperatura respectivă a atins nivelul de 100°C, urma ca apa integrată în amestec sub formă de *emulsie* să se vaporizeze și, astfel, să părăsească spațiul tehnologic al rezervorului prin cele două guri (de aerisire și de luat probe) deschise ale capacului, aria însumată a secțiunii lor transversale tehnologice fiind $A_0 = 0{,}0884$ m².

În ipoteza acoperitoare conform căreia vaporii de apă părăsesc lichidul la temperatura $t = 130°C \in [100; 170]°C$, aici limita de 170°C reprezentînd temperatura maximă de intrare în rezervor a reziduului de vacuum (vid), evident, densitatea lor — în baza legii gazelor — va fi:

$$\rho = \frac{p_a M}{RT} = \frac{1{,}113 \cdot 18}{0{,}083 \cdot 403} = 0{,}599 \text{ kg/m}^3,$$

unde:

$p_a = 1{,}113$ bar este presiunea absolută din sistem (în alternativa unei suprapresiuni maxime egale cu 0,1 bar, la care — din motive de securitate tehnică — ar urma să cedeze îmbinarea sudată capac-manta [2]);

$M = 18$ kg/kmol — masa moleculară a apei;

$R = 0{,}083$ (m³·bar)/(kmol·K) — constanta generală a gazelor;

$T = t + 273 = 130 + 273 = 403$ K — temperatura termodinamică a sistemului tehnologic (pentru $t = 130°C$).

Notînd cu $w$ viteza vaporilor de apă, în m/s, la ieșirea lor prin orificiile deschise ale capacului rezervorului, din expresia de calcul a pierderii de presiune corespunzătoare [7]:

$$\Delta p = 0{,}5 \left( \frac{\rho w^2}{2} \right), \qquad [\text{N/m}^2]$$

admițînd $\Delta p = 0{,}1$ bar $= 0{,}1 \cdot 10^5$ N/m², se obține:

$$w = \left( \frac{2 \Delta p}{0{,}5 \rho} \right)^{0{,}5} = \left( \frac{2 \cdot 0{,}1 \cdot 10^5}{0{,}5 \cdot 0{,}599} \right)^{0{,}5} = 258{,}41 \text{ m/s}.$$

Prin urmare, conform ecuației continuității volumice, debitul $Q$ al vaporilor de apă, care pot părăsi spațiul tehnologic al rezervorului prin intermediul gurilor deschise (*Dn* 300 și *Dn* 150) ale capacului, este:

$$Q = A_0 w = 0{,}0884 \cdot 258{,}41 = 22{,}84 \text{ m}^3/\text{s}.$$

Potrivit legii gazelor, volumul total $V$ al vaporilor de apă, care ar fi rezultat în urma vaporizării complete a celor $M_a = 7\,905$ kg de apă „de fund", are valoarea:

---

* La rezervorul real: $A_i = 824{,}57$ m² și $A_0 = \frac{\pi}{4} \cdot (0{,}30^2 + 0{,}15^2) =$ $= 0{,}0884$ m², deci $A_i/A_0 = 824{,}57/0{,}0884 = 9\,328$. La modelul de rezervor (*1* în fig. 5): $A_i = \frac{\pi}{4} \cdot 0{,}14^2 = 0{,}0154$ m² și $A_0 = \frac{\pi}{4} \cdot 0{,}0015^2 =$ $= 1{,}767 \cdot 10^{-6}$ m², deci $A_i/A_0 = 0{,}0154/1{,}767 \cdot 10^{-6} = 8\,715 \sim 9\,328$.

* Practic, anumite gradiente de temperatură s-au menținut atît în planurile orizontale cît și în cele verticale.

$$V = \frac{nRT}{p_a} = \frac{439{,}17 \cdot 0{,}083 \cdot 403}{1{,}113} = 13\,198 \text{ m}^3,$$

în care $n = M_a/M = 7\,905/18 = 439{,}17$ kmol reprezintă numărul kilomolilor de apă.

Aşadar, durata necesară pentru evacuarea din rezervorul avariat a apei „de fund" vaporizate, dacă procesul respectiv ar fi avut loc, era de numai:

$$\tau = \frac{V}{Q} = \frac{13\,198}{22{,}84} = 577{,}85 \text{ s} = 9{,}63 \text{ min} \rightarrow \text{circa 10 min.}$$

Rezultă, în principal, următoarele:

1) admiţînd, din motive de securitate tehnică, că suprapresiunea din spaţiul tehnologic al rezervorului nu putea depăşi nivelul de 0,1 bar, eliminarea în totalitate şi sub formă de vapori a stratului apei „de fund" era pe deplin posibilă în decursul a numai circa 10 min faţă de momentul iniţierii procesului de vaporizare violentă (dacă aceasta ar fi fost materializată ca atare);

2) dat fiind debitul de alimentare (320 m³/h) cu reziduu de vacuum (vid) fierbinte, amestecul eterogen din rezervor a putut ajunge la temperatura de 100°C în decurs de cel puţin circa 1 h;

3) cum avaria a survenit la circa 150 min după începerea pompării de reziduu fierbinte în rezervor, evident, se impune de la sine concluzia conform căreia vaporizarea violentă a apei „de fund" nu poate fi luată în consideraţie nici măcar ca o simplă alternativă teoretică; de altfel, potrivit rezultatelor experimentale relatate anterior, suprapresiunea din interiorul rezervorului nu a putut depăşi nivelul de cel mult 0,015 bar $\ll$ 0,100 bar.

## 6. Aspecte privind proiectarea mecanică

Analiza documentaţiei tehnice de proiectare mecanică a permis următoarele constatări mai importante;

a) la data elaborării documentaţiei respective (1970, cu o actualizare în 1979), proiectarea tehnică s-a efectuat în mod corect, echiparea rezervorului de 10 000 m³ în discuţie fiind conformă; de remarcat, însă, că, cu ocazia remedierii rezervorului avariat, proiectantul a modificat favorabil atît sistemul de drenare a apei din rezervor (sifonarea laterală abandonîndu-se în favoarea scurgerii* prin şorţul marginal al fundului), cît şi sistemul de introducere/umplere/încărcare a produsului cald în rezervor (preferîndu-se varianta de tip eductor);

b) îmbinarea sudată dintre fund şi manta (detaliul *A* în fig. 1) s-a prevăzut a fi de tipul *în colţ, bilaterală, fără rost, cu catete de cîte 9 mm*, executată de fiecare parte în mai multe straturi;

c) examinarea defectoscopică nedistructivă a sudurilor, respectiv a straturilor succesive de sudură dintre fund şi manta, nu s-a putut stabili dacă s-a prevăzut a se efectua, prin care procedee sau cu ce mijloace şi, prin urmare, cu ce fel de rezultate acceptabile (permise, admise).

## 7. Rezultatele analizelor, determinărilor şi încercărilor distructive

Examinarea, prelucrarea şi interpretarea rezultatelor obţinute [10] prin analize, determinări şi încercări distructive, efectuate pe eşantioane şi epruvete prelevate din probele de material (carote) în formă de plăci, decupate din cupoanele-deşeu ale virolei de bază a mantalei cilindrice (fig. 3), îngăduie următoarele constatări mai semnificative:

1) din punctul de vedere al compoziţiei chimice şi al caracteristicilor elastomecanice (rezistenţă de rupere, limită tehnică de curgere, lungire specifică la rupere, duritate, energie de rupere şi rezilienţă – tabelele 3 ... 6), materialul de bază al virolei inferioare a mantalei s-a încadrat în prevederile standardului de referinţă (GOST 5 058–65) pentru marca de oţel sovietic 09G2, fiind, deci, *corespunzător* ca atare;

* O evacuare totală a apei continuă, însă, să fie exclusă, atîta vreme cît fundul de rezervor prezintă ondulaţii datorite rezemării alveolare, voalări mecanice sau termomecanice [6] etc.

**Tabelul 3**

ANALIZA CHIMICĂ A MATERIALULUI DE BAZĂ PENTRU VIROLA INFERIOARĂ (DE BAZĂ) A MANTALEI

| Sursa | Marcajul probei (fig. 3) | Compoziţia chimică, % | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | C | Si | Mn | P | S |
| GOST 5 058–65 (Oţel 09G2) | – | $\leq$ 0,12 | 0,17 ... 0,37 | 1,40 ... 1,80 | max. 0,040 | max. 0,035 |
| Rezultatele experimentale [10] | Placa *1* | 0,13 | 0,26 | 1,42 | 0,014 | 0,017 |
| | Placa *2* | 0,13 | 0,30 | 1,42 | 0,013 | 0,020 |
| | Placa *3* | 0,12 | 0,26 | 1,42 | 0,013 | 0,021 |

**Tabelul 4**

CARACTERISTICILE MECANICE DE TIP STANDARD (20°C) ALE MATERIALULUI DE BAZĂ PENTRU VIROLA INFERIOARĂ (DE BAZĂ) A MANTALEI

| Sursa | Marcajul probei (fig. 3) | Rezistenţa de rupere $\sigma_r = R_m$, N/mm² | Limita tehnică de curgere $\sigma_c = R_{p\,0,2}$, N/mm² | Lungirea specifică la rupere $\delta_5 = A_5$, % |
|---|---|---|---|---|
| GOST 5 058–65 (Oţel 09G2) | – | min. 441 | min. 304 | min. 21 |
| Rezultatele experimentale [10] | Placa *1* | 480,5; 470,7 | 323,6; 323,6 | 28; 29 |
| | Placa *2* | 470,7; 480,5 | 323,6; 333,4 | 27; 27 |
| | Placa *3* | 470,7; 480,5 | 323,6; 323,6 | 27; 27 |

*Notă:* $\sigma_c/\sigma_r = 0{,}67 \ldots 0{,}69 = \sigma$.

2) materialul disponibil, provenit din fundul rezervorului (placa *3* — fig. 3), nu a avut dimensiuni *suficiente* pentru efectuarea unor determinări şi încercări corecte, suficiente ca număr şi, prin urmare, concludente;

3) pentru probele examinate (placa 1 a fost imediat alăturată plăcii 2, iar placa 3 s-a aflat distanţată de ultima la circa 6 m — v. fig. 3), *ruperea s-a produs integral prin sudura bilaterală* dintre virola inferioară (de bază) şi panoul periferic al fundului;

4) potrivit aspectului casurilor, ruperea s-a cauzat prin *forfecare*, intervalul general al lăţimilor de forfecare ale cordoanelor de sudură fiind: $s_d = 5{,}0 \ldots 9{,}2$ mm, la exteriorul rezervorului şi $s_d = 4{,}0 \ldots 8{,}5$ mm, la interiorul rezervorului (tabelul 7), deci:

$$s_{d\ \min} = 4{,}0\ \text{mm} \ll s_{dt\ \max} = 9{,}0\ \text{mm},$$

respectiv:

$$\frac{s_{d\ \min}}{s_{dt\ \max}} = \frac{4{,}0}{9{,}0} = 0{,}4444 \rightarrow 44{,}44\%;$$

evident, lăţimea de forfecare a cordoanelor de sudură, indicată în tabelul 7 şi corespunzătoare ca atare momentului avarierii rezervorului de 10 000 m³, a fost măsurată efectiv pe probe prelevate din îmbinarea fund-manta în zonele care nu s-au distrus;

5) în secţiunile analizate distructiv, grosimea cordoanelor de sudură în colţ a fost de 7 ... 8 mm, la exteriorul rezervorului şi de 6 ... 7 mm, la interiorul rezervorului;

6) întrucît pe placa 3 (fig. 3) s-a descoperit o porţiune de circa 290 mm cu sudurile bilaterale în colţ nerupte, în

**Tabelul 5**

VALORILE MEDII ALE DURITĂŢII HV 5 A VIROLEI DE BAZĂ A MANTALEI CILINDRICE [10]

| Poziţia amprentei | Proba (fig. 3) | | |
|---|---|---|---|
| | Placa *1* | Placa *2* | Placa *3* |
| Materialul de bază (MB) | 159 | 143 | 140 |
| ZIT (înspre cordonul de sudură exterior) | — | 251 | 157 |
| ZIT (înspre cordonul de sudură interior) | 229 | — | 180 |
| Cordonul de sudură din exterior | — | 223 | 163 |
| Cordonul de sudură din interior | 178 | — | 159 |

**Tabelul 6**

REZULTATELE ÎNCERCĂRILOR DE ÎNCOVOIERE PRIN ŞOC PRIVIND MATERIALUL DE BAZĂ AL VIROLEI INFERIOARE (DE BAZĂ) A MANTALEI CILINDRICE [10]

| Temperatura de încercare, °C | Marcajul epruvetelor | Energia de rupere *KV*, J | | | Rezilienţa KCU 2, J/cm² | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | placa *1* | placa *2* | placa *3* | placa *1* | placa *2* | placa *3* |
| +20 | L | 81,3<br>75,4<br>81,3<br>(79) | 84,2<br>82,3<br>76,4<br>(81) | 86,2<br>88,2<br>83,3<br>(86) | —<br>—<br>—<br>— | —<br>—<br>—<br>— | —<br>—<br>—<br>— |
| 0 | L | 80,3<br>84,2<br>82,3<br>(82) | 85,2<br>81,3<br>86,2<br>(84) | 84,2<br>86,2<br>82,3<br>(84) | —<br>—<br>—<br>— | —<br>—<br>—<br>— | —<br>—<br>—<br>— |
| −20 | L | 82,3<br>82,3<br>82,3<br>(82) | 84,2<br>82,3<br>80,3<br>(82) | 88,2<br>82,3<br>84,2<br>(85) | —<br>—<br>—<br>— | —<br>—<br>—<br>— | —<br>—<br>—<br>— |
| +20 | T | —<br>—<br>—<br>— | —<br>—<br>—<br>— | —<br>—<br>—<br>— | 44,1<br>46,1<br>46,1<br>(45) | 41,2<br>44,1<br>40,2<br>(42) | 49,0<br>51,0<br>46,1<br>(49) |

*Notaţii:* L — epruvete prelevate longitudinale; T — epruvete prelevate transversal.
*Observaţie.* Între paranteze sînt indicate valorile medii.

**Tabelul 7**

LĂŢIMEA DE FORFECARE, MĂSURATĂ EFECTIV, A CORDOANELOR DE SUDURĂ ÎN ÎMBINAREA FUND-MANTA A REZERVORULUI AVARIAT

| Marcajul probei | Cordonul de sudură | Lăţimea de forfecare $s_d$, mm, măsurată efectiv [10] | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Placa *1* | exterior | 7,6 | 7,0 | 8,0 | 5,5 | 6,0 | 9,2 | 9,0 |
| | interior | 4,6 | 6,0 | 4,3 | 6,5 | 5,0 | 5,0 | 4,0 |
| Placa *2* | exterior | 5,0 | 5,5 | 5,5 | 6,0 | 7,5 | 8,0 | 9,0 |
| | interior | 4,5 | 5,0 | 7,5 | 7,0 | 6,5 | 6,0 | 8,5 |

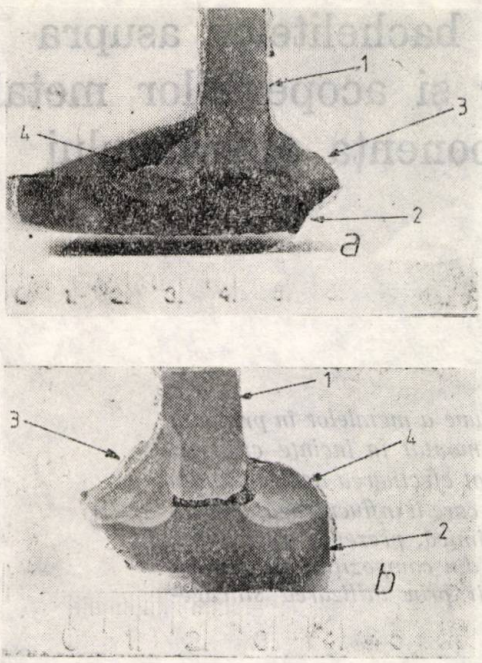



Fig. 6. Sudura bilaterală în colţ, neconformă, a îmbinării fund-manta (placa 3 în fig. 3) a rezervorului avariat [10]:
*a* — proba nr. 3; *b* — proba nr. 4 (alăturată probei nr. 3); *1* — virola de bază a mantalei; *2* — panoul periferic (şorţul marginal) al fundului de rezervor; *3* — cordonul de sudură interior; *4* — cordonul de sudură exterior

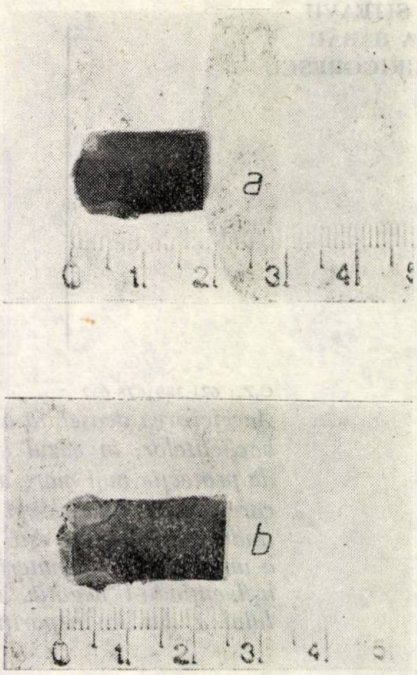



Fig. 7. Exemplificarea catetelor cu dimensiuni inacceptabile ale sudurilor în colţ aparţinînd îmbinări fund-manta a rezervorului avariat [10].:
*a* — proba nr. 1 a plăcii *1* (fig. 3); *b* — proba nr. 2 a plăcii *2* (fig. 3).

zona corespunzătoare ruperea fiind materializată în panoul perifieric al fundului, dar nu prea departe de îmbinarea fund-manta propriu-zisă, se poate presupune că — din loc în loc — distrugerea s-a propagat şi prin şorţul marginal al fundului, materialul de bază al acestuia din urmă fiind mai puţin performant (OL 37, în loc de 09G2 — tabelul 1);

7) analiza (examinarea) macroscopică a îmbinărilor sudate dintre fund şi manta a indicat că:

— pe ambele părţi, sudura a fost de tipul în colţ, continuă, executată în trei straturi;

— cele trei straturi constitutive ale sudurilor respective s-au aplicat în mod cu totul necorespunzător atît la exterior (fig. 6, *b*) cît şi la interior (fig. 6, *a*), zonele cu asemenea suduri neconforme prezentînd alternanţe, de-a lungul perimetrului, cu zonele de lungime simbolică ale sudurilor ceva mai îngrijit executate;

— dimensiunile catetelor îmbinărilor sudate, atît la cordonul exterior, cît şi la cordonul interior, au fost inacceptabil de neuniforme (fig. 6 şi 7);

— în secţiunea îmbinărilor sudate au fost prezente defecte nepermise de tipul *fisură longitudinală în cusătură* (simbol standardizat *Ea*-1011) şi de tipul *lipsă de pătrundere (nepătrundere)* a metalului topit pe toată secţiunea sudurii (simbol standardizat *Db*, *Dc*-402) (fig. 6), ambele extrem de periculoase şi foarte favorizante pentru speţa de cedare materializată la nivelul îmbinării fund-manta.

**Bibliografie**

1. BIRGHER, I. A. ş.a., „Rascet na procinost detalei maşin. Spravocinik". Maşinostroenie, Moskva, 1979.
2. PAVEL, A., „Depozitarea produselor volatile", II, Institutul Central de Documentare Tehnică (IDT), Bucureşti, 1968.
3. PAVEL, A., Elemente de inginerie mecanică şi întreţinerea utilajelor tehnologice petrochimice". I, II, fascicula III—Tabele, Institutul de Petrol şi Gaze, Ploieşti, 1977.
4. PAVEL, A., „Elemente de inginerie mecanică (pentru petrochimie)". Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1981.
5. PAVEL, A., „Elastostabilitatea recipientelor cilindrice", Ed. Academiei Române, Bucureşti, 1983. Lucrare distinsă cu premiul „Traian Vuia al Academiei Române".
6. PAVEL, A., „Stabilitatea recipientelor". Ed. Academiei Române, Bucureşti. 1985.
7. SOARE, S., „Procese hidrodinamice". Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1979.
8. STRĂTULĂ, C., „Distilare şi fracţionare în petrol şi petrochimie". Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1982.
9. * * * „Manualul chimistului". Ed. Tehnică, Bucureşti, 1953.
10. * * * „Buletin de analiză nr. 7 911/1987, MIM—ICEM, Bucureşti.

Intrat în redacţie: 13.II.1990

MAGDA SITEAVU
MIHAELA BABĂU
DOINA GRIGORESCU

# Influența bachelitelor asupra metalelor și acoperirilor metalice din componența aparatajului electric

C.Z.: 621.389:678.632

*Accelerarea deosebită a procesului de coroziune a metalelor în prezența bachelitelor, în cazul aparatajului electric montat în incinte cu grad de protecție mai mare de IP 54, a determinat efectuarea acestui studiu care să pună în evidență caracterul și factorii care îl influențează, constatîndu-se că acesta este de natură electrochimică, prezența oxigenului, a umidității și a materialelor de umplutură din compoziția bachelitelor influențîndu-l negativ. Eliminarea umidității prin utilizarea silicagelului a dus la dispariția fenomenului.*

*The high accelaration of the metal corrosion process in the presence of the bakelites, the electric apparatus being located in enclosures with a protection degree higher than IP 54, made possible the present study which emphasized the characteristics of the process and the factors influencing it. The process proved to be of an electrochemical nature and the oxygen, the humidity of the fillers in the bakelites have a negative influence on it. The removal of the humidity with the help of the silica gel led to the disappearance of this phenomenon.*

*Особое ускорение процесса коррозии металлов в присутствии бакелитов в случае электроаппаратуры, монтированной в помещениях с лучшим уровнем защиты IP—54вызвало такую разработку, в которой отличились характер и факторы его влияния. Установилось, что процесс имеет электрохимический характер и что присутствие кислорода, влажности и наполнительных материалов в составе бакелитов отрицательно влияют на процесс. Удалением влажности силикагелем явление исчезает.*

La aparatajul electric montat în incinte cu grad de protecție mai mare decît IP54, în care degradările produse de coroziunea atmosferică sînt mai mici decît cele ce apar în afara carcaselor, se constată, totuși, în unele situații, o intensificare a procesului de coroziune pentru reperele metalice protejate galvanic sau neprotejate.

În microclimatul ce se formează în astfel de incinte se poate presupune că substanțele volatile degajate de materialele organice (termoplaste, termorigide sau elastomeri) determină apariția degradărilor materialelor metalice.

Acest fenomen este constatat, în special în perioada de depozitare de lungă durată sau în exploatare la produsele funcționînd la curenți mici, la care nu apar disipări de căldură (de exemplu: aparatele de telecomunicații).

În unele situații, degradările apărute sînt atît de puternice, încît se ajunge la scoaterea din funcțiune a aparatului. Ca urmare a semnalărilor acestor deficiențe făcute de întreprinderile cu care colaborează ICPE s-a considerat utilă abordarea unei teme de cercetare care să permită stabilirea materialelor organice care au efect corosiv (prin substanțele volatile degajate) asupra pieselor metalice protejate electrochimic sau nu.

Cercetările efectuate sînt axate pe trei direcții descrise în continuare.

## I. DETERMINAREA CALITATIVĂ A INFLUENȚEI BACHELITELOR ASUPRA METALELOR ȘI ACOPERIRILOR METALICE

### 1. Lucrări efectuate

*A. Materiale încercate*

a. Bachelite

Bachelitele sînt rășini fenolformaldehidice obținute prin reacția de policondensare dintre fenol și aldehide sau cetone. Cataliza bazică a reacției de policondensare (NaOH sau $NH_3$) duce la obținerea bachelitei A sau rezolului, care formează la 150°C, prin reticulare, produsul final de condensare, bachelita C sau rezita, produs solid, infuzibil, insolubil, termorigid [1].

Cataliza acidă a reacției de policondensare ($H_2SO_4$) duce la obținerea unei rășini, NOVOLAC, care nu se reticulează la încălzire decît prin adaosul de hexa-

Ing. MAGDA SITEAVU, ing. MIHAELA BABĂU și ing. DOINA GRIGORESCU, Institutul de Cercetare Științifică și Inginerie Tehnologică pentru Electrotehnică — București.

metilentetramină (HMTA), produsul final de policondensare fiind identic rezitei [2].

În practică, rășina intermediară (rezolul sau novolacul) fin pulverizată este amestecată cu materiale de umplutură: făină de lemn (37—40%), azbest, sulfat de bariu etc. și cu coloranți [3].

Pentru produsele destinate să funcționeze în climat tropical, în receptura acestor materiale sînt introduse substanțe fungicide, (de exemplu: β-naftolul, pentru Trofen 3, și pentaclorfenolatul de sodiu, pentru Fagofen 13) — pentru a preveni dezvoltarea de microorganisme.

Tipurile de bachelite încercate sînt prezentate în tabelul 1.

**Tabelul 1**

| Tipul bachelitei | Tipul de rășină | | Materialul de umplutură | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | rezolic | novolac | făină de lemn | mineral | mixt |
| Fibroplast S [4] | × | | | × | |
| Kerit (import) [5] | × | | × | | |
| ELV [6] | | × | | | × |
| Trofen 3 [7] | × | | | × | |
| Fagofen 13 [6] | × | | × | | |

b. Metale

Au fost alese metale, respectiv, acoperiri metalice frecvent utilizate în executarea reperelor ce intră în componența aparatajului electric, și anume:

— epruvete metalice, cu dimensiunile 70×70×1 mm, din oțel, aluminiu, alamă și zinc, care au fost lustruite la luciu oglindă și apoi degresate în solvenți organici;

— epruvete metalice, cu dimensiunile 70×70×1 mm, protejate galvanic prin zincare 12μm cu pasivare colorată și cadmiere 8 μm cu pasivare colorată (aceste epruvete au fost realizate la Întreprinderea Electroaparataj — București).

B. *Modul de lucru*

Încercările s-au efectuat în cutii de plexiglas (grosimea plăcii de 5 mm), cu dimensiunile 210×60×135 mm, grad de protecție mecanică IP45 (conform STAS 5325/79 [8]), la care permeabilitatea la vaporii de apă are valori neglijabile, în care au fost introduse epruvetele metalice din toate tipurile de metale menționate la pct. b. și un singur tip de bachelită.

A fost studiată comportarea materialelor metalice în două situații:

a) cutii cu capsulă cu apă — pentru a putea simula microclimatul ce există în astfel de incinte în condiții accidentale;

b) cutii fără capsulă cu apă — care simulează condițiile obișnuite de lucru din secții.

Comparativ, au fost puse în încercări probemartor numai cu epruvete metalice, pentru a urmări comportarea acestora în lipsa materialului organic.

Modul de așezare a epruvetelor metalice a fost diferit de la material la material.

Cutiile, astfel echipate, au fost supuse încercării accelerate de căldură umedă ciclică, conform STAS 8393/5-81 [9], timp de 21 de cicluri.

Pentru Fibroplast S și ELV s-a studiat comportarea epruvetelor metalice și după 54 de cicluri.

S-a ales această condiționare pentru a fi cît mai apropiată de condițiile de mediu în care funcționează aparatajul electric în climat tropical.

## 2. Rezultate și discuții

După condiționarea climatică s-a făcut aspectarea epruvetelor metalice vizual. Rezultatele prezentate în acest capitol, date comparativ cu probelemartor, sînt o sinteză a datelor obținute experimental.

Din examinarea rezultatelor, rezultă:

*a.* Degradările sînt evidente numai la expunerea cu capsulă cu apă, fenomen valabil pentru toate tipurile de bachelite studiate. În tabelul 2 sînt date, comparativ, rezultatele aspectării epruvetelor metalice în prezența Fibroplastului S, după 21 de cicluri de căldură umedă, cu și fără capsulă cu apă.

**Tabelul 2**

| Tipul de metal | Comportarea la acțiunea căldurii umede ciclice (21 de cicluri) | |
|---|---|---|
| | expunere cu capsulă cu apă* | expunere fără capsulă cu apă* |
| Am | mătuire 25% | — |
| Zn | coroziune albă 75% | coroziune albă 5% |
| OL | coroziune 0,5% | cîteva puncte |
| Al | mătuire 15% | — |

*Observație:*

* Valoarea finală a procentului de coroziune este dată ca o medie pentru cele trei epruvete din același metal supus încercării aspectate pe ambele fețe

*b.* Efectul corosiv este mai mare pentru fața epruvetei metalice din imediata apropiere a celei nemetalice.

Datele comparative prezentate în tabelul 3 (pentru Fibroplast S) arată diferența care apare între efectul corosiv de „apropiere" (în imediata apropiere a epruvetei nemetalice) și cel de „depărtare" (fața epruvetei metalice este ecranată de o altă epruvetă metalică de același tip).

**Tabelul 3**

| Tipul de metal | Comportarea la acțiunea căldurii umede ciclice (21 de cicluri) | |
|---|---|---|
| | față epruvete metalice în imediata apropiere de epruvete nemetalică | fata epruvetei metalice ecranată de altă epruvetă metalică |
| Am | mătuire 30% | mătuire 15—17% |
| Zn | coroziune albă 95-97% | coroziune albă 80-85% |
| OL | coroziune 0,75% | cîteva puncte |
| Al | mătuire 20—25% | mătuire 5—10% |

*c.* Influența diferită asupra metalelor și acoperirilor metalice a tipurilor de bachelite încercate în

Tabelul 4

| Tipul de metal sau acoperire metalică | Comportarea la acţiunea căldurii umede ciclice (21 de cicluri) pentru*: | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Kerit | ELV | Trofen 3 | Fibroplast S | Fagofen 13 |
| Alamă | 0 | înnegrire 60% | mătuire | mătuire 25% | dezincare 15% |
| Zinc | coroziune albă 20% | coroziune albă 80% | coroziune albă 80% | coroziune albă 75% | coroziune albă 95—97% |
| Oţel | 0 | puncte | coroziune 0,5% | coroziune 1% | 0 |
| Aluminiu | 0 | mătuire 15—20% + cîteva pcte de coroziune | mătuire 10—15% | mătuire 15% | 0 |
| Zn/OL | puncte | coroziune albă 15% | coroziune albă 1% | coroziune albă 1% | coroziune albă 40% |
| Cd/OL | 0 | coroziune cenuşie 5% | coroziune | 0 | coroziune cenuşie 3—5% |

*Observaţii:*
0 — fără coroziune
* aceeaşi observaţie ca pentru tabelul 2

incinta cu capsulă cu apă reiese din rezultatele prezentate în tabelul 4.

Aşa cum reiese din datele prezentate în tabelul 4, se observă că:

— agresivitatea materialelor organice studiate descreşte în ordinea ELV > Fagofen 13 > Trofen 3 > Fibroplast S > Kerit;

— comportarea diferită a bachelitelor este legată de compoziţia lor, observîndu-se, astfel, o agresivitate mărită la termorigidele care au ca material de umplutură făină de lemn (de ex: ELV şi Fagofen 13) sau în cazul răşinilor de tip novolac ce conţin hexametilentetramină (de ex. ELV);

— se constată, de asemenea, că prezenţa fungicidului în receptura bachelitelor contribuie la mărirea efectului corosiv al acestora (de ex: Trofen 3 şi Fagofen 13 faţă de Kerit sau Fibroplast S);

— materialele metalice sînt degradate în mod diferit de substanţele volatile degajate de fenoplaste, în prezenţa umidităţii şi anume: zinc > alamă > oţel > aluminiu:

— pe epruvetele metalice protejate galvanic apar în prezenţa Fagofenului 13 şi a ELV-ului produse de coroziune voluminoase şi foarte aderente. Astfel, nu este recomandat ca zincul şi alama neprotejate, oţelul zincat şi cadmiat, să fie utilizate pentru produsele electrotehnice dacă vin în contact cu bachelitele menţionate, degradările observate fiind mai mari decît criteriul de admitere stabilit în cazul produselor destinate să funcţioneze în climat tropical (şi anume: coroziunea metalului de acoperire, 20%, iar a celui de bază, 2—3 puncte/dm²).

*d.* Pentru două tipuri de bachelite, Fibroplast S şi ELV, s-au continuat cercetările prin aspectarea epruvetelor metalice şi după o condiţionare de 56 de cicluri de căldură umedă, observîndu-se că efectul corosiv creşte cu mărirea duratei de condiţionare; datele comparative sînt prezentate în tabelul 5 (pentru ELV):

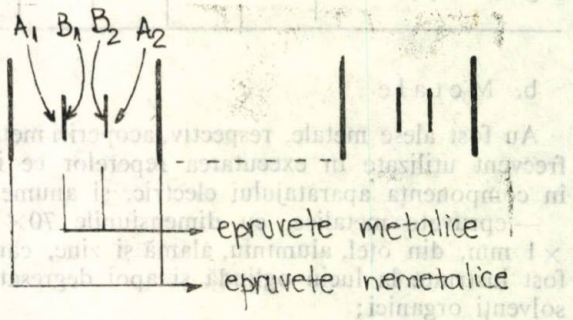



Fig. 1. Încercarea la căldură umedă ciclică (56 de cicluri) pentru Fibroplast S (cu capsulă cu apă):

$A_{1,2}$ — suprafaţa epruvetei metalice din imediata apropiere a epruvetei nemetalice
$B_{1,2}$ — suprafaţa epruvetei metalice ceranată de o altă epruvetă de acelaşi tip

Tabelul 5

| Tipul de metal sau acoperire metalică | Comportarea la acţiunea căldurii umede ciclice după: | |
|---|---|---|
| | 21 de cicluri* | 56 de cicluri* |
| Am | mătuire (înegrire) 60% | mătuire (înegrire) 75% |
| Zn | coroziune albă 80% | coroziune albă 100% |
| Al | mătuire 15—20% | mătuire 100% |
| Zn/OL | coroziune albă 15% | coroziune albă 80% + puncte cenuşii |
| Cd/OL | coroziune cenuşie 50% | coroziune cenuşie 50% |

* Aceeaşi observaţie ca la tabelul 2.

*e.* Agresivitatea ELV este mai mare decît a Fibroplastului S, aşa cum rezultă din datele prezentate în tabelul 6.

Tabelul 6

| Tipul de metal sau acoperire metalică | Tipul bachelită | |
|---|---|---|
| | Fibroplast S | ELV |
| Am | mătuire 25% | mătuire 75% |
| Zn | coroziune albă 30%* | coroziune albă 100%* |
| OL | coroziune cenuşie 2—5 | mătuire |
| Zn/OL | corozine albă 1% | coroziune albă 80% + puncte cenuşii |
| Cd/OL | — | coroziune cenuşie 50% |

* Aceeaşi observaţie ca la tabelul 2

## II. ÎNCERCĂRI DE IDENTIFICARE A AGENŢILOR COROSIVI DIN BACHELITE ŞI A PRODUSELOR DE COROZIUNE REZULTATE PRIN ATACUL ACESTORA ASUPRA METALELOR ŞI ACOPERIRILOR METALICE

Bachelitele sînt relativ cele mai folosite şi totodată, cele mai agresive materiale organice. Acţiunea corosivă a acestora se datorează substanţelor degajate de componentele fenoplastelor, pe de o parte, acidul formic, rezultat din descompunerea formaldehidei (în mediu bazic, reacţia Cannizzaro) şi amoniacul care provine din hexametilentetramina (HMTA) utilizată la obţinerea răşinilor tip NOVOLAC, iar pe de altă parte, acizii acetic şi formic rezultaţi din hidroliza făinei de lemn, folosită ca material de umplutură la unele bachelite. Datele de literatură arată că agresivitatea făinei de lemn de fag, la care gruparea acetil reprezintă 3—5% din greutate, este mai mare decît a celei de conifere, care conţine gruparea acetil, 1—2% din greutate. Impregnarea făinei scade acţiunea sa corosivă [10].

Acţiunea umezelii şi a oxigenului atmosferic produce, odată cu creşterea temperaturii, hidrolize şi oxidări accentuate.

Analizînd datele prezentate în tabelele 4, 5 şi 6 ale acestei lucrări, se constată că metalele cele mai afectate de acţiunea bachelitelor sînt zincul, alama, oţelul zincat şi cadmiat, produsele de coroziune fiind deosebit de voluminoase şi aderente. În ceea ce priveşte materialele nemetalice (bachelitele) încercate, s-au observat modificări de greutate (pierderi sau creşteri), caracteristice fiecărui tip de material.

În vederea identificării agenţilor corosivi produşi de bachelite în prezenţa căldurii umede, cercetările s-au desfăşurat pe trei căi.

a. Încercarea de captare şi analiză a produselor volatile degajate de bachelite.

b. Analiza chimică şi prin difracţie de raze X a produselor de coroziune ale metalelor şi acoperirilor metalice obţinute în prezenţa ELV.

c. Simularea atacului agresiv al diferitelor substanţe, considerate a fi cauza degradărilor apărute.

### 1. Încercarea de captare şi analiză a produselor volatile degajate de bachelite

Incinta din Plexiglas cu grad de protecţie mecanică IP65, în care s-au introdus epruvete dintr-un tip de bachelită (ELV, Trofen 3 sau Fagofen 13), a fost prevăzută cu un racord pentru realizarea vidului şi apoi a fost supusă încercării de căldură umedă ciclică timp de 21 de zile, la temperatura maximă de 40°C, conform STAS 8393/5-81, urmînd ca gazele formate să fie barbotate în vasul de trompă plin cu apă, situat în afara camerei de încercare.

Analiza cromatografică a apei în care s-a încercat condensarea gazelor nu a dat picuri caracteristice unor substanţe, probabil datorită condiţiilor normale de lucru ($p=1$ atm., $t = 25°C$) care nu au făcut posibilă condensarea substanţelor volatile formate.

Extragerea substanţelor volatile într-un solvent organic ($CCl_4$) prin punerea în contact a acestuia cu probele prelevate nu a dat rezultate.

### 2. Analiza chimică şi prin difracţie de raze X a produselor de coroziune formate pe metale şi acoperiri metalice în prezenţa ELV

Produsele de coroziune, atît în medii industriale cît şi în atmosferă nepoluată, sînt, după cum indică literatura, amestecuri de substanţe a căror structură prezintă abateri de la structura cristalelor sintetice, care se aseamănă în mai mare măsură cu structura cristalină a minereurilor. Acest lucru impune ca analiza produselor de coroziune prin difracţie de raze X să fie corelată cu o analiză chimică clasică [10].

Cu ajutorul unui difractometru de raze X tip DRON 3, cu radiaţie CuK$\alpha$, s-au analizat produsele de coroziune de pe zinc, alamă şi oţel cadmiat în prezenţa ELV, spectrul de difracţie obţinut ducînd la identificarea substanţelor prezentate în tabelul 7, conform tabelelor ASTM [11] şi a tabelelor Mihaeev [12].

Tabelul 7

| Tip de metal sau acoperire metalică | Produse de coroziune identificate prin difracţie de raze X |
|---|---|
| Zinc | $Zn(CO_3)\cdot Zn(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Zn_3(CO_3)_2(OH)_2$ |
| Cd/OL | $Cd(CO_3)$, CdOHCl |
| Alamă | CuO |

*Observaţie:* Există o serie de linii neidentificate

Analiza chimică a produselor de coroziune a confirmat rezultatele analizei prin difracţie de raze X.

Faptul că analiza prin difracţie de raze X şi analiza chimică nu au dus la identificarea acetaţilor sau formiaţiilor de cupru sau zinc, cum ar fi fost de aşteptat, deşi incintele din plexiglas au prezentat timp îndelungat după încheierea cercetărilor un miros înţepător de acid acetic şi formic, duce la ideea că produsele voluminoase de coroziune formate sînt complecşi polinucleari. Legăturile covalent-coordinative ale acestor complecşi nu au făcut posibilă identificarea lor prin analiza chimică obişnuită care căuta ioni de acetat sau formiat.

Datele de literatură indică formarea, în prezenţa aerului umed, a anionilor $HCOO^-$, $CH_3COO^-$, $NH_2^-$, $NH^{2-}$ (ce funcţionează drept liganzi sau donori

de electroni pentru formarea legăturilor covalent-coordinative) ai unor compuşi de tipul: $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$; $(Cu(HN_3)_4)(OH)_2$ [13].
De asemenea, cercetări recente au adus dovezi în sprijinul ipotezei existenţei unor complecşi polinucleari cu legături metal-metal, a căror formare este favorizată de stări de oxidare joase ale atomilor metalici. Apariţia liniilor neidentificate în spectrul de difracţie cu raze X poate reprezenta un argument al formării acestui tip de legături. Se pot forma, astfel, compuşi cum sînt: $[Cu_2(CH_3COO)_4(H_2O)_2]$, acetaţi bazici mono- şi heteronucleari cu diverse formulări [14]:

$$[M_3\,R(COO)_6(OH)_2]x \cdot nH_2O$$

unde:

$M$ (III) = Cr, Fe, V, Ru, Mn, Ir, Rh

R = $CH_3$, H, $CCl_3$, $CCl_2H_3$, $CH_2Cl$

$x = ClO_4^-$, $NO_3^-$, $Cl^-$, $CH_3COO^-$, $HCOO^-$

$$[M_2^{III}\,M^{II}\,O(RCO_2)\,L_3] \cdot nL$$

$M$ = Fe, Mn, Co, Ru

$L = H_2O$, py

R = $CH_3$, $CCl_3$, $CH\,Cl_2$

$$[M_2^{III}\,M^{II}\,O(CH_3COO)_6L_3]$$

$M^{III}$ = Fe

$M^{II}$ = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn

$L$ = py

sau:

$M^{III}$ = Cr

$M^{II}$ = Mg, Fe, Ca, Ni

$L$ = py

şi:

$$[M^{III}\,M^{III}\,M^{II}\,O(CH_3COO)_5py_3]$$

$M^{III}$ = Cr

$M^{III}$ = Fe

$M^{II}$ = Mn, Co, Ni

### 3. Simularea atacului agresiv al diferitelor substanţe considerate a fi cauza degradărilor apărute

Necunoscîndu-se mecanismul de desfăşurare a reacţiilor de coroziune a metalelor în prezenţa materialelor nemetalice (bachelitelor) s-au presupus a fi posibile două mecanisme, urmînd ca prin simularea atacului agresiv a diferite substanţe să fie identificat cel real:

a. Un prim mecanism posibil este acela de desfăşurare a acţiunii agresive prin intermediul vaporilor substanţelor agresive.

b. Al doilea mecanism posibil este acela de desfăşurare a acţiunii agresive prin intermediul unei pelicule lichide în care sînt înglobate substanţe agresive.

În scopul acestei simulări s-au utilizat soluţii diluate de fenol 5% în alcool etilic, formaldehidă 6% în apă, amoniac 2,5% în apă, acid acetic 5% în apă, acid formic 5% în apă şi hexametilentetramină 5%. Rezultatele obţinute, prezentate în tabelul 8 arată că reacţiile în fază lichidă sînt cele mai apropiate de situaţia reală. De asemenea, se constată că acţiunea cea mai corosivă o au substanţele HCOOH, $CH_3COOH$, $NH_3$, fenomen care era de aşteptat avînd în vedere presiunile parţiale de vapori ale substanţelor testate [15].

**Tabelul 8**

SIMULAREA ATACULUI AGRESIV AL DIFERIŢILOR AGENŢI CHIMICI DURATA ATACULUI — 17 zile

| Nr. crt. | Conţinutul soluţiei care asigură mediul corosiv | Metalul sau acoperirea metalică supusă coroziunii | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | zinc | | alamă | | oţel cadmiat | |
| | | vapori | lichid | vapori | lichid | vapori | lichid |
| 1 | Fenol (5% în alcool etilic) | neschimbată | neschimbată | neschimbată | neschimbată | neschimbată | neschimbată |
| 2 | Formaldehidă (4% în apă) | slab mătuită | slab mătuită | neschimbată | puncte gălbui roşcate | neschimbată | neschimbată |
| 3 | Amoniac (2,5%) | mătuită | mătuită | produse de crooz. negre | puncte gri albicioase, negre | neschimbată | neschimbată |
| 4 | $CH_3COOH$ (5%) | supraf. mătuită şi acoperită cu cristale mari | cristale albe mari | dezincare produse de coroziune verzi | produse de coroziune verzui cu puncte roşcate | s-a dizolvat complet pasiv şi a apărut coroz. cadmiul | produse de coroziune negre s-a curăţat pasivarea |
| 5 | HCOOH (5%) | produse de coroziune albe f. numeroase | produse de coroziune albe numeroase | dezincată produse cenuşii | dezincare | produs de coroziune albe bine cristalizate | produse de coroziune albe foarte aderente |
| 6 | Hexametilentetramină (5%) | neschimbată | produse albe de coroziune | | | neschimbată | neschimbată |

## III. METODĂ DE PREVENIRE A FENOMENULUI DE COROZIUNE ÎN INCINTE CU GRAD DE PROTECȚIE MECANICĂ RIDICAT

Rezultatele obținute la încercările efectuate pe mai multe tipuri de bachelite, din punctul de vedere al influenței acestora asupra metalelor și acoperirilor metalice prezentate în capitolele precedente ale lucrării, au evidențiat faptul că efectul corosiv deosebit de pronunțat se modifică cu precădere în prezența umidității. În consecință, se consideră că eliminarea sau diminuarea umidității în incintele cu grad de protecție mecanică ridicat poate să ducă la dispariția proceselor de coroziune.

Pentru a pune în evidență acest fapt, s-au făcut o serie de cercetări, utilizînd ca material absorbant de umiditate, silicagelul.

Încercările s-au făcut în incintele prezentate în prima parte a lucrării, în două situații:

a) incinte cu capsulă cu apă (10 ml);

b) incinte cu capsulă cu apă (10 ml) și silicagel.

Ca material plastic s-a folosit Fibroplast S, iar ca metale, aluminiul, alama, zincul și oțelul zincat, care au fost cele mai sensibile la contactul cu bachelite. Durata de încercare accelerată la acțiunea căldurii umede ciclice, conform STAS 8393/5-82, a fost de 54 de cicluri.

Cantitatea de material absorbant de umiditate s-a calculat conform normei ICPE NP 4-0/87 [16], asimilînd termenul $R$ (permeabilitatea materialului de barieră față de vaporii de apă, exprimată în g/m²·24h) cu umiditatea deja existentă în incinta de încercare (cei 10 ml de apă din capsula introdusă în incinte).

Astfel, s-a recurs la următorul raționament, avînd în vedere că s-au introdus, de la început, 10 ml de apă în capsula din incintă, iar încercarea de căldură umedă a durat 56 de cicluri; s-a considerat această cantitate de apă drept cantitatea de vapori de apă care ar fi pătruns prin pereții incintei în timpul celor 56 de cicluri. Astfel, permeabilitatea materialului de barieră față de vaporii de apă, calculată conform BS 3177/1959 [17] este:

$$R = \frac{240 \cdot x}{A \cdot y} \qquad (1)$$

unde:

$x$ este cantitatea de vapori de apă, mg;

$A$ — suprafața expusă, în cm², considerată ca fiind aria incintei;

$y$ — timpul de expunere, zile;

devine:

$$R = \frac{240 \cdot 10 \cdot 10^3}{1671 \cdot 56 \cdot 24} = 1{,}1 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$$

Cantitatea de material absorbant de umiditate se calculează cu relația:

$$W = 40\ A.R.M + F, \qquad (2)$$

unde:

$W$ este cantitatea materialului absorbant de umiditate, g;

$A$ — suprafața materialului de barieră (a incintei), m²;

$R$ — permeabilitatea materialului de barieră față de vaporii de apă, g/m²·24 h;

$M$ — durata transportului și depozitării, luni;

$F$ — factor dependent de gradul de umiditate al materialelor de fixare-amortizare.

Termenul $F$ a fost neglijat, deoarece materialul de fixare-amortizare este, în acest caz, polimetacrilatul de metil (Plexiglas), iar umiditatea sa este practic nulă.

Astfel,

$W = 4{,}0 \cdot 0{,}1671 \text{ m}^2 \cdot 1{,}1 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot 2 \text{ luni} = 15 \text{ g}$

$W = 15$ g silicagel.

Înainte de introducerea în săculeți de pînză în interiorul incintei de încercare, silicagelul se supune uscării, conform prevederilor din STAS 10732/80 [18].

## IV. REZULTATE ȘI DISCUȚII

După condiționarea climatică, s-a făcut aspectarea epruvetelor metalice, rezultatele fiind prezentate în tabelul 9.

**Tabelul 9**

| Tip de metal sau acoperire metalică | Situație | | Aspectare | |
|---|---|---|---|---|
| | A | B | fără material absorbant | cu material absorbant |
| Zinc | × | | $A_{1,2}$ coroziune albă 100% | $A_{1,2}$:0 |
| | | × | $B_{1,2}$ coroziune albă 50% | $B_{1,2}$:0 |
| Aluminiu | × | | $A_{1,2}$ mătuire 20% | $A_{1,2}$:0 |
| | | | $B_{1,2}$ mătuire 5% | $B_{1,2}$:0 |
| Alamă | × | | $A_{1,2}$ înnegrire + coroziune 35% | $A_{1,2}$:0 |
| | | × | $B_{1,2}$ înnegrire + coroziune 15% | $B_{1,2}$:0 |
| Zn/OL | × | | $A_{1,2}$ coroziune albă 2% | $A_{1,2}$:0 |
| | | × | $B_{1,2}$ coroziune albă 0,5% | $B_{1,2}$:0 |

*Observație:* 0 — fără modificări de aspect

Din analiza rezultatelor obținute se constată că introducerea silicagelului elimină complet fenomenul de coroziune a metalelor sau a acoperirilor metalice, în incinta cu grad de protecție mecanică ridicată, în prezența materialelor termorigide.

## V. CONCLUZII

Analiza rezultatelor obținute duce la următoarele concluzii:

1. Procesul de coroziune din incinta cu grad de protecție ridicat este de natură electrochimică, deoarece este pus în evidență numai în prezența umidității.

2. Bachelitele ce au ca material de umplutură făină de lemn prezintă o agresivitate mărită, datorită hidrolizei acesteia, prin care se eliberează acid acetic sau formic (ELV şi Fagofen 13).

3. Prezenţa fungicidului duce la creşterea efectului corosiv pentru alamă, zinc, oţel zincat sau cadmiat.

4. Agresivitatea mărită a mediului din incinte cu grad de protecţie ridicat este accelerată la substanţele volatile degajate de materialele nemetalice.

5) Produsele de coroziune determinate sînt identice cu cele rezultate din coroziunea atmosferică, la care se adaugă cele obţinute prin degradarea materialelor de umplutură sau a componentelor fenoplastelor.

6) Efectul corosiv al materialelor nemetalice este înlăturat total prin introducerea în incinta respectivă a unor cartuşe cu substanţe absorbante de umiditate.


**Bibliografie**

1. HORUN, S., „Memorator de materiale plastice şi auxiliari", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1988.
2. FRIM, A. I şi NOTINGER, P., „Materiale electrotehnice", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1979.
3. NENIŢESCU, C., „Chimie organică", I şi II, Ed. Didactică şi Pedagogică Bucureşti, 1973, 1974.
4. * * * CS 60—78. Material de presare termoreactiv Fibroplast S.
5. * * * NM 1—8—1/87. Material de presare 31,5 p. 2075.
6. * * * STAS 7136/83. Materiale plastice termorigide. Amestecuri de formare formofenolice.
7. * * * CS 223-83. Amestec de formare fenolformaldehidic tip Trefen 3.
8. * * * STAS 5325-79. Grade normale de protecţie asigurate prin carcase. Clasificare şi metode de verificare.
9. * * * STAS 8393/5-81. Încercări climatice şi mecanice. Încarcarea la căldură umedă ciclică, ciclu de 12+12h.
10. KNOTKOVA, D şi VOICIKOVA, I. Zascita metallov, 6, nr. 2, 1970 p. 151.
11. * * * ASTM-*X*-ray-Difraction data cards ASTM-Philadelphia, 1970.
12. MIHAEEV, V. I. „Determinarea roentgenografică a minereurilor"
13. NENIŢESCU, C., „Chimie generală", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1972.
14. * * * Enciclopedia de chimie, 2 şi 3, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, 1983.
15. TARHON, A., „Elemente teoretice şi aplicaţii numerice în chimia fizică", Ed. Tehnică, 1987.
16. * * * NP ICEPE 4-0/87. Ghid pentru alegerea sistemelor de ambalare.
17. * * * BS 3177/1959. Method for determining the permeability to water vapour flexible sheet materials used for packaging.
18. * * * STAS 10732-80 — Silicagel.



**Intrat în redacţie: 20.XI.1989**


# cronică

## Congresul de polarografie J. Heyrovsky şi al 41-lea congres al Societăţii Internaţionale de Electrochimie

Aniversarea a o sută de ani de la naşterea lui J. Heyrovsky, fondatorul polarografiei, laureat al premiului Nobel pentru chimie, a fost marcată de o amplă manifestare ştiinţifică, desfăşurată la Praga, între 20—25 august 1990, această manifestare constituind, totodată, şi congresul anual al Societăţii Internaţionale de Electrochimie.

Programul a cuprins conferinţe plenare, microsimpozioane şi prezentarea de postere, rezumatele comunicărilor fiind publicate în două volume. Textele integrale ale unor contribuţii urmează a fi publicate în numere speciale ale revistelor Electrochimica Acta (plenare), Collection of Czechoslovak Chemical Communications şi Journal of Electroanalytical Chemistry.

Lucrările congresului au subliniat, încă o dată, viabilitatea polarografiei ca metodă de investigare a proceselor electrochimice şi ca metodă de analiză, ca şi numărul mare de idei şi sugestii cuprinse în varianta clasică a polarografiei şi puse în valoare odată cu trecerea timpului. Astfel, se ştie că principala inovaţie adusă de Heyrovsky a fost utilizarea electrodului de mercur picurător pentru studiul proceselor de electrod prin înregistrarea curbelor de polarizare. Evoluţia acestei idei a dus la apariţia electrodului capilar de mercur cu curgere controlată, care îmbină avantajele electrodului static cu cele ale electrodului cu reînoire periodică a suprafeţei. Avantajele electrozilor lichizi, demonstrate de metoda polarografică, au fost exploatate in ultimul timp pentru a se studia transferul de sarcini la interfaţa a doua lichide nemiscibile, rezultatele fiind utile pentru aplicaţii analitice ca şi pentru aprofundarea unor aspecte referitoare la extracţia lichid-lichid sau la funcţionarea membranelor biologice.

Sfericitatea electrodului de mercur picurător exercită în general efecte neglijabile. Căutîndu-se sisteme fizice în care difuziunea radială să fie determinată, au fost introduşi în practică electrozii de dimensiuni micronice, ale căror proprietăţi remarcabile îi recomandă pentru studii electrochimice în medii rezistive ca şi pentru aplicaţii analitice la scara microchimică, sau in vivo.

În sfîrşit, studiile polarografice în prezenţa unor substanţe tensioactive pot fi considerate ca precursoare ale domeniului dinamic şi promiţător al electrozilor cu suprafaţa modificată. Pe lîngă problematica amintită, lucrările congresului au evidenţiat numeroase alte domenii de interes deosebit, ca: senzori electrochimici şi analiza automată în flux, studiul interfeţei electrod-soluţie prin microscopie cu tunelare sau prin utilizarea cristalelor piezoelectrice, noi materiale pentru surse electrochimice de energie sau pentru celule industriale, aplicaţiile metodelor electrochimice pentru studiul reactivităţii compuşilor biologic-activi.

România a fost reprezentată la acest congres prin mai multe lucrări, remarcîndu-se cele consacrate curenţilor catalitici în polarografie, domeniu iniţiat şi dezvoltat cu deosebit succes în ţara noastră de dr. A. Căluşaru.

Comemorarea unuia dintre fondatorii electrochimiei moderne a oferit prilejul trecerii în revistă a stadiului actual şi a perspectivelor acestei ramuri ştiinţifice, al cărei caracter interdisciplinar îi conferă un loc aparte în ansamblul ştiinţelor fundamentale şi aplicative.

F.C. Bănică

ILIE SIMINICEANU

# Contribuții la optimizarea procesului de sinteză a ureei

Ureea a devenit un produs de mare tonaj, în special datorită utilizării sale ca fertilizant cu azot. Toate procedeele industriale de fabricare a ureei au la bază sinteza din dioxid de carbon și amoniac. Procesul de sinteză este descris de ecuațiile stoichiometrice principale (1) și (2):

$$CO_{2(l)} + 2\,NH_{3(l)} = NH_2COONH_{4(l)} \quad (1)$$

$$NH_2COONH_{4(l)} = CO(NH_2)_{2(l)} + H_2O_{(l)} \quad (2)$$

Reacția (1) este rapidă, puternic exotermă și, practic, totală. Reacția (2) este lentă, slab endotermă și incompletă. Ca urmare, masa de reacție rezultată la sinteză conține uree, apă, reactanți, netranformați și carbamat. Procedeele industriale existente se deosebesc prin modul în care realizează descompunerea carbamatului și recircularea reactanților neconvertiți în uree. În instalațiile convenționale, îndepărtarea amoniacului în exces, (3), și descompunerea carbamatului, (4), se efectuează prin destindere și încălzire cu abur:

$$NH_{3(l)} = NH_{3(g)} \quad (3)$$

$$NH_2COONH_{4(l)} = CO_{2(g)} + 2\,NH_{3(g)} \quad (4)$$

Amoniacul liber este recirculat prin condensare și recomprimare. Reactanții rezultați în procesul (4) se recirculă sub formă de soluție apoasă de carbamat. Energia consumată la descompunere, cît și energia de comprimare-recirculare, depind de cantitatea de amoniac în exces precum și de cantitatea de carbamat netransformat în reacția (2). Acestea din urmă depind, la rîndul lor, de parametrii procesului de sinteză. Parametrii tehnologici de bază ai procesului industrial de sinteză a ureei sînt: temperatura ($T$), presiunea ($P$) și compoziția inițială definită prin rapoartele molare ale reactanților ($X_1$, $X_2$).

În această lucrare, se indică o metodă simplă de stabilire a valorilor parametrilor $T$, $P$, $X_1$ și $X_2$ pentru care gradul de transformare la sinteză ($\eta_{CO_2}$) este maxim, iar raportul de recirculare ($Y$) și consumul specific de căldură ($q$) au valori minime.

*Temperatura* poate fi stabilită pe baza relației (5), obținută prin corelarea datelor experimentale de echilibru [1]:

$$\eta_{CO_2} = 0{,}2616\,X_1 - 0{,}01945\,X_1^2 + 0{,}0382\,X_1 \cdot X_2 - 0{,}116\,X_2 - 0{,}2732 \cdot 10^{-3}\,X_1(T-273) - 0{,}103 \cdot 10^{-2}\,X_2(T-273) + 0{,}164 \cdot 10^{-1}(T-273) - 0{,}1394 \cdot 10^{-6}(T-273)^3 - 1{,}869 \quad (5)$$

Aplicînd metoda analitică directă, rezultă:

$$(T-273)_{optim} = (39215 + 653{,}3\,X_1 - 2462{,}9\,X_2)^{1/2} \quad (6)$$

Diagrama din figura 1 evidențiază maximul funcției $\eta_{CO_2} - T$ la $X_1 = 4{,}0$ și diferite rapoarte $X_2$. Pe baza relației (6) s-a trasat diagrama 2, care arată dependența temperaturii optime de rapoartele $X_1$ și $X_2$. Pentru $X_1 = 4{,}0$ și $X_2 = 0{,}5$, de pildă, conversia teoretică este maximă la $T = 461$ K.

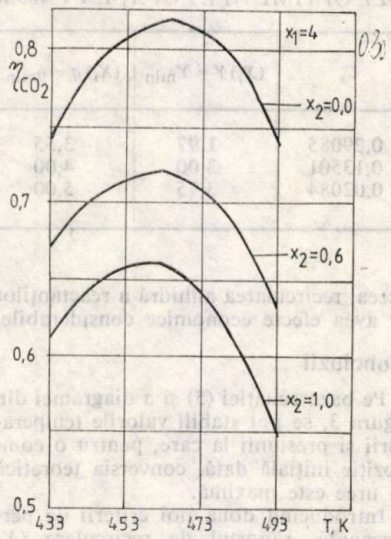



Fig. 1. Dependența gradului de transformare de temperatură, la $X_1 = 4{,}0$

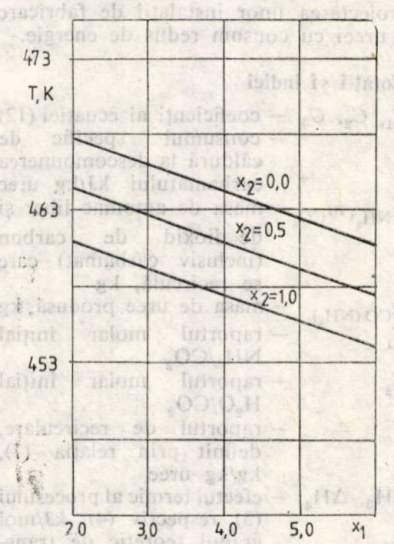



Fig. 2. Dependența temperaturii optime de $X_1$, la $X_2$ constant

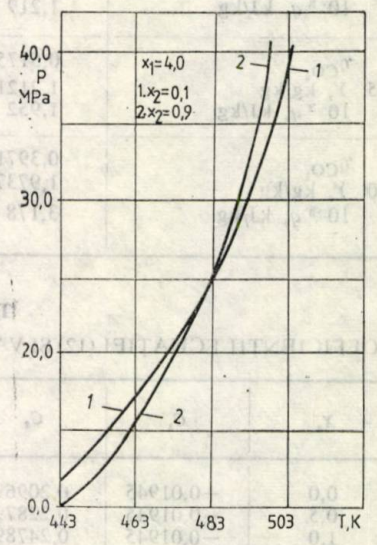



Fig. 3. Dependența presiunii minime la sinteză de temperatură, la $X_1 = 4{,}0$

*Presiunea* de sinteză are o valoare minimă, ce poate fi stabilită în funcție de $T$, $X_1$ și $X_2$ pe baza datelor experimentale de echilibru [1] Astfel, potrivit diagramei din figura 3, la $X_1 = 4{,}0$ și $T = 463$ K, presiunea minimă este cuprinsă între 15,0 MPa și 17,5 MPa, în funcție de valoarea lui $X_2$.

*Raportul inițial* $X_1$ nu poate fi stabilit numai pe baza relației (5) deoarece aceasta indică o creștere continuă a lui $\eta_{CO_2}$ cu excesul de amoniac. De aceea, se introduc două noi criterii de performanță: raportul de recirculare ($Y$) și consumul specific de căldură la descompunere ($q$). Acestea se definesc prin relațiile (7) și, respectiv, (8):

$$Y = \frac{m_{CO_2} + m_{NH_3}}{m_{CO(NH_2)_2}} \quad (7)$$

$$q = \frac{m_{NH_3}(\Delta H_3) + m_{CO_2}(\Delta H_4)}{m_{CO(NH_2)_2}} \quad (8)$$

Folosind ecuațiile de bilanț de masă [2], relația (7) devine:

$$Y = \frac{44}{60}\left(\frac{1-\eta_{CO_2}}{\eta_{CO_2}}\right) + \frac{17}{60}\left(\frac{X_1 - 2\eta_{CO_2}}{\eta_{CO_2}}\right) \quad (9)$$

Ing. ILIE SIMINICEANU, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Chimie Industrială.

**Tabelul 1**

DEPENDENȚA MĂRIMILOR $\eta_{CO_2}$, $Y$ ȘI $q$ DE $X_1$ ȘI $X_2$ LA $T = 463$ K

| $X_2$ | | $X_1$ = 2,0 | $X_1$ = 3,0 | $X_1$ = 4,0 | $X_1$ = 6,0 |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,0 | $\eta_{CO_2}$ | 0,6320 | 0,7442 | 0,8181 | 0,8480 |
| | $Y$, kg/kg | 0,7569 | 0,8276 | 0,9816 | 1,5694 |
| | $10^{-3}\,q$, kJ/kg | 1,219 | 1,010 | 0,994 | 1,396 |
| 0,5 | $\eta_{CO_2}$ | 0,5175 | 0,6463 | 0,7386 | 0,7909 |
| | $Y$, kg/kg | 1,2121 | 1,1498 | 1,2273 | 1,7767 |
| | $10^{-3}\,q$, kJ/kg | 1,952 | 1,480 | 1,350 | 1,647 |
| 1,0 | $\eta_{CO_2}$ | 0,3971 | 0,5472 | 0,6590 | 0,7663 |
| | $Y$, kg/kg | 1,9737 | 1,5935 | 1,5326 | 1,8754 |
| | $10^{-3}\,q$, kJ/kg | 3,178 | 2,124 | 1,740 | 1,768 |

**Tabelul 2**

COEFICIENȚII ECUAȚIEI (12) ȘI VALORILE OPTIME ALE LUI $X_1$ LA $T$ 463 K

| $X_2$ | $C_1$ | $C_2$ | $C_3$ | $(X_1)\,Y = Y_{min}$ | $(X_1)\,q = q_{min}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,0 | −0,01945 | 0,20969 | 0,29085 | 1,97 | 3,55 |
| 0,5 | −0,01945 | 0,22879 | 0,13501 | 3,00 | 4,00 |
| 1,0 | −0,01945 | 0,24789 | 0,02084 | 3,75 | 5,00 |

iar ecuația (8) capătă forma:

$$q = \frac{10^3}{60}\left[125{,}6\left(\frac{1-\eta_{CO_2}}{\eta_{CO_2}}\right) + 12{,}96\left(\frac{X_1-2}{\eta_{CO_2}}\right)\right] \quad (10)$$

în care:
$\Delta H_3 = 12{,}96$ kJ]mol, iar $\Delta H_4 = 125{,}6$ kJ/mol/3/.
În tabelul 1 sînt prezentate valorile funcțiilor $\eta_{CO_2}$, $Y$ și $q$ obținute prin rezolvarea concomitentă a ecuațiilor (5), (9) și (10) la $T = 463$ K. Dependențele $Y-X_1$ și $q-X_1$ sînt redate în diagramele 4 și 5.

Valorile lui $X_1$ la care $Y$ devine minim se pot obține analitic. Astfel, din condiția:

$$\left(\frac{\partial \eta_{CO_2}}{\partial X_1}\right)_{T,\,X_2} = 0 \quad (11)$$

rezultă:

$$\eta_{CO_2} = C_1 X_1^2 + C_2 X_1 + C_3 \quad (12)$$

Valorile $(X_1)_{Y=Y_{min}}$ rezultă rezolvînd sistemul ecuațiilor (9) și (12). În mod analog, pentru a obține $X_1$, la care $q$ este minim, se rezolvă concomitent ecuațiile (10) și (12). Rezultatele, la $T = 463$ K, sînt prezentate în tabelul 2. Potrivit datelor obținute, la $T = 463$ K și $X_2 = 0{,}5$, consumul de abur pentru descompunere devine minim cînd $X_1 = 4$.

*Raportul inițial* $X_2$ are, așa cum era de așteptat, valoarea optimă $X_2 = 0{,}0$ la care, pentru $T$, $P$ și $X_1$ date, $\eta_{CO_2}$ este maxim, iar $Y$ și $q$ sînt minime. De aceea, recircularea anhidră a reactanților ar avea efecte economice considerabile.

## Concluzii

Pe baza ecuației (5) și a diagramei din figura 3, se pot stabili valorile temperaturii și presiunii la care, pentru o compoziție inițială dată, conversia teoretică în uree este maximă.

Introducînd două noi criterii de performanță, raportul de recirculare ($Y$) și consumul specific de căldură ($q$), se poate stabili și compoziția inițială optimă, exprimată prin rapoartele $X_1$ și $X_2$.

Metoda prezentată poate fi utilă la proiectarea unor instalații de fabricare a ureei cu consum redus de energie.

**Notații și indici**

$C_1$, $C_2$, $C_3$ — coeficienți ai ecuației (12)
$q$ — consumul specific de căldură la descompunerea carbamatului kJ/kg uree
$m_{NH_3}$, $m_{CO_2}$ — masa de amoniac liber și de dioxid de carbon (inclusiv carbamat) care se recirculă, kg
$m_{CO(NH_2)_2}$ — masa de uree produsă, kg
$X_1$ — raportul molar inițial $NH_3/CO_2$
$X_2$ — raportul molar inițial $H_2O/CO_2$
$Y$ — raportul de recirculare, definit prin relația (7), kg/kg uree
$\Delta H_3$, $\Delta H_4$ — efectul termic al procesului (3), respectiv (4), kJ/mol
$\eta_{CO_2}$ — gradul teoretic de transformare a dioxidului de carbon în uree

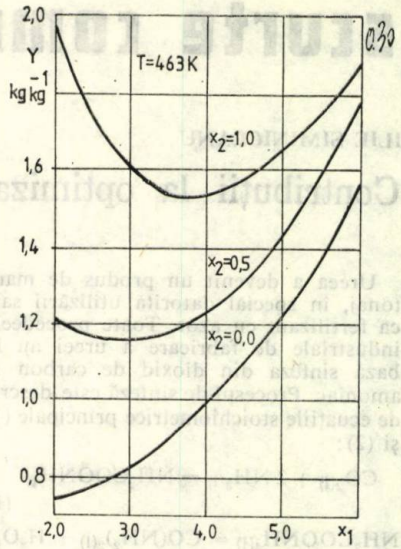



Fig. 4. Variația raportului de recirculare cu $X_1$, la $T = 463$ K

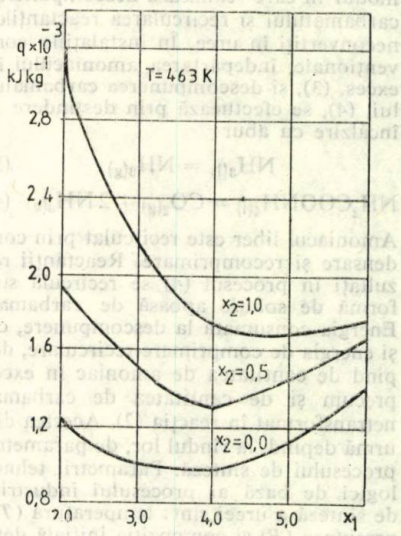



Fig. 5. Variația consumului specific de căldură la descompunere cu $X_1$, la $T = 463$ K


**Bibliografie**

1. INOUE, Sh., KANAI, K. și OTSUKA, E., Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 1972, p. 1616.
2. SIMINICEANU, I., și NEGELSCHI, L., Rev. Chim. (București) 35, nr. 5, 1984, p. 437.
3. GORLOVSKII, D. M., KUCHEREAVYI, V. I. și SERGHEIEV, Iu. A., Spravocinik azotcika, II, Izd. Himija, Moscova, 1986.



Intrat în redacție 15.XII. 1989.

# ICSU—CODATA

## Recomandări privind prezentarea datelor experimentale de echilibre între faze pentru amestecuri la presiuni joase şi moderate

Publicate pentru prima dată sub această formă de către ICSU (International Council of Scientific Unions) prin CODATA (Committee on Data for Science and Technology), recomandările următoare vin să completeze scopurile acestui comitet de a compila, a evalua critic, a stoca şi de a pune la îndemîna oamenilor de ştiinţă, datele de *ELV*

Recomandările de faţă conţin indicaţii în urma aplicării cărora, se tinde la creşterea utilităţii datelor publicate, de echilibre între faze lichid-vapori *(ELV)* la presiuni joase şi moderate, pentru sisteme ale căror componente se află într-o stare subcritică, adică sub presiunile şi temperaturile lor critice. Recomandările scot în evidenţă următoarele:

— să fie indicată în mod special puritatea substanţelor utilizate în măsurătorile de *ELV*

— să fie descrise în mod clar aparatura şi modul de lucru precum şi precizia şi exactitatea rezultatelor;

— să fie prezentate împreună consistenţa datelor de tensiuni de vapori ale *ELV* şi proprietăţile volumetrice ale fazelor supuse măsurării;

— să fie prezentat un număr suficient de puncte (măsurători) pentru un interval larg de compoziţii;

— rezultatele experimentale oirginale să fie prezentate separat de datele obţinute prin prelucrarea matematică a acestora;

— să fie prezentate date experimentale care să acopere intervale largi pentru *ELV* sau $H_m^E$.

În esenţă, aceste indicaţii sînt o pledoarie pentru „o prezentare clară" şi pentru consideraţia că „nimic nu trebuie luat drept garanţie că este bun".

### I. Introducere

Aceste recomandări se adresează cercetătorilor care doresc să publice rezultate privind măsurători de *ELV*. Scopul recomandărilor este de a scoate în evidenţă informaţiile privind măsurătorile, precum şi rezultatele care se consideră că sînt mai importante pentru cei care folosesc aceste date. Recomandările reflectă opinia şi experienţa celor implicaţi în proiectarea, optimizarea şi evaluarea eficienţei economice a instalaţiilor industriale precum şi a celor implicaţi în obţinerea şi corelarea datelor de *ELV*. Se ştie că datele de *ELV* pentru amestecuri au o importanţă deosebită în două mari domenii: proiectarea şi optimizarea proceselor industriale şi ca sursă de informaţii privind proprietăţile termodinamice ale fazei lichide. Din păcate, multe din lucrările actuale (publicate în diverse reviste) unde sînt prezentate date de echilibre între faze, omit informaţii importante necesare celor ce le utilizează.

Neglijarea de către experimentator a condiţiilor necesare pentru evaluarea preciziei şi exactităţii datelor obţinute precum şi lipsa informaţiilor esenţiale în lucrarea prezentată, nu numai că îl lipseşte pe cititor de posibilitatea exploatării datelor publicate, dar face dificilă includerea acestor date incomplete în băncile de date existente.

Uniunea Internaţională de Chimie Pură şi Aplicată (IUPAC) a publicat deja „Recomandări pentru publicarea datelor termrodinamice" [1] precum şi „Raport privind modul de prezentare a incertitudinii rezultatelor numerice ale măsurătorilor termodinamice" [2]. Cele două materiale conţin recomandări deosebit de importante pentru prezentarea datelor fizico-chimice şi ele sînt completate de „Recomandări privind prezentarea în literatura de specialitate a datelor numerice obţinute pe cale experimentală" [3]. Pe aceeaşi linie, ICSU—CODATA a publicat „Recomandări privind prezentarea în literatura de specialitate a metodelor de corelare şi estimare a proprietăţilor fizice" [4].

### II. Informaţii esenţiale

*1. Proprietăţi ale componentelor pure*

Măsurătorile de *ELV* trebuie efectuate numai pe amestecuri bine definite. Din acest motiv, trebuie obţinute şi raportate toate informaţiile oportune privind componentele pure. Pentru a înlătura identificarea sau intrepretarea greşită a denumirii unei substanţe, se solicită ca pe lîngă denumirea recomandată de IUPAC, să se folosească şi numărul atribuit de către „Chemical Abstracts — Registry numbers". Mai întîi trebuie stabilită puritatea fiecărui component. Trebuie prezentate sursa, metode de purificare şi de testare a purităţii. Impurităţile prezente trebuie prezentate cantitativ. În mod normal, pentru măsurători de echilibre între faze trebuie prezentate şi folosite numai substanţe de înaltă puritate. Dacă celelalte condiţii experimentale de lucru asigură o înaltă calitate a datelor, atunci puritatea substanţelor utilizate nu trebuie să fie mai mică de 99,95 mol %. Înainte de a introduce substanţele în aparatură, ele trebuie deshidratate (sau lipsite de solvent) iar absenţa apei (sau a altui solvent) trebuie constatată efectiv. Se vor prezenta date privind densitatea, indicele de refracţie, temperatura de fierbere sau solidificare, modul de determinare şi comparare a datelor obţinute cu cele din literatură. Vor fi estimate exactitatea metodelor de determinare folosite precum şi fiabilitatea (nivelul de încredere) datelor de referinţă. Trebuie măsurată presiunea de vapori a tuturor componentelor pure în domeniul de presiuni şi temperaturi la care se va efectua studiul de *ELV*. Este de dorit ca aceste măsurători să fie efectuate cu acelaşi aparat şi cu aceeaşi exactitate (sau mai bună) cu care s-au măsurat proprietăţile amestecului. Datele obţinute vor fi comparate cu date de încredere din literatură (dacă există). De o deosebită importanţă este stabilitatea componentelor. Dacă componentele pot reacţiona între ele, se pot descopune sau polimeriza etc. în condiţiile în care au loc măsurătorile, atunci trebuie prezentate informaţii pertinente privind cinetica acestor procese pentru a fi luate în consideraţie la stabilirea modului de lucru experimental şi la stabilirea exactităţii datelor de *ELV*.

*2. Aparatură şi modul de lucru*

Modul de lucru experimental şi aparatura trebuie descrise în mod clar. Dacă studiul prezentat este o continuare a unei lucrări anterioare, iar aparatura şi modul de lucru au fost deja prezentate, atunci acest fapt se va indica prin referinţă iar dacă aparatura a suferit modificări, ele vor fi descrise pe scurt. Descrierea trebuie făcută de aşa manieră încît

ă permită cititorului să-şi formeze o părere proprie asupra aparaturii, modificărilor şi a metodei de lucru. Trebuie prezentată metoda de introducere a substanţelor în aparatul de măsură. Această metodă trebuie să asigure substanţa contra contaminării cu vapori de apă sau alte substanţe din atmosferă. Dacă s-a folosit metoda statică de măsurători de *ELV*, atunci trebuie prezentată metoda de degazare a substanţelor.

3. *Stabilitate şi control*

Cercetătorii prezintă foarte rar în lucrare mecanismul prin care se controlează stabilitatea metodei experimentale. Principalele variabile care influenţează exactitatea, sînt: presiunea, temperatura, alimentarea amestecului şi natura componentelor. Ordinea importanţei acestor variabile depinde de metoda utilizată. S-a constatat experimental că mecanismele prin care se controlează presiunea sau temperaturaau o mare influenţă asupra nivelului de fiabilitate a datelor.

Astfel, într-un ebuliometru în care se controlează, presiunea, se consideră că temperatura este constantă. Cu toate acestea, se poate ca presiunea din sistem să nu fie constantă; aşa este cazul cînd presiunea este reglată cu ajutorul unui manostat care permite conectarea şi deconectarea celulei de vasul tampon. Este de datoria cercetătorului să studieze şi să prezinte caracteristicile de lucru ale manostatului precum şi viteza şi nivelul de răspuns. Ma mult chiar, dacă introducerea căldurii în ebuliometru se face manual, atunci răspunsul aparatului la variaţiile de presiune conduce în mod automat la variaţia vitezei de evaporare.

În celulele statice unde temperatura este controlată cu un termostat, viteza răspunsului la variaţia temperaturii trebuie studiată şi prezentată. O degazare adecvată a probelor este deosebit de importantă în această metodă.

Foarte importantă, dar aproape deloc menţionată de către cercetători, este problema barometrului de laborator, scara sa, exactitatea, calibrarea şi cum au fost făcute citirile pentru a stabili presiunea absolută din interiorul celulei. Autorii sunt îndemnaţi să ia în consideraţie acest aspect şi să arate care a fost decizia lor logică de a considera că sistemul a fost stabil. În acele cazuri cînd temperatura, presiunea şi încălzirea sînt înregistrate tot timpul, variaţiile observate pe diagrame trebuie discutate în lucrare. Discuţiile privind înregistrarea manuală a citirilor vizuale ale aparatelor se consideră a fi foarte importante. Cînd experienţele sînt efectuate într-un aparat cu circulaţie, luarea probelor poate cauza variaţii instantanee ale presiunii sistemului. Cu îndemînare şi grijă, cercetătorul poate evita asemenea situaţii. Cu toate acestea, autorii sunt îndemnaţi să arate modul în care stabilitatea sistemului este asigurată atunci cînd se iau probe.

În măsurătorile *ELV* precum şi în cele de echilibre între faze, trebuie acordată o deosebită atenţie faptului dacă într-adevăr echilibrul s-a stabilit în întreg sistemul. Aceasta înseamnă uniformitatea compoziţiei în fiecare fază coexistentă şi uniformitatea temperaturii în celula de măsură. Cînd se folosesc aparate cu circulaţie, introducerea căldurii ca şi viteza de circulaţie pot afecta uniformitatea compoziţiei probelor.

Incertitudinile legate de prezenţa pierderilor de căldură prin radiaţie pot fi determinate foarte greu datorită diferenţelor de temperatura din sistemul de măsură. Experimentatorul trebuie să arate cum a stabilit că a fost atinsă starea de echilibru în sistem.

4. *Exactitatea măsurătorilor*

Este obligatoriu ca cercetătorul să determine şi să prezinte exactitatea şi reproductibilitatea tuturor datelor măsurate. Cel mai important este să se stabilească precizia şi nivelul exactităţii cu care s-au determinat presiunea, temperatura şi compoziţia fazelor coexistente. O deosebită distincţie trebuie făcută între exactitatea obţinută la măsurarea valorilor absolute ale temperaturii şi presiunii, şi cea obţinută la măsurarea diferenţelor acestor parametri. Va fi prezentată în mod detaliat metoda de calibrare a aparaturii la măsurarea temperaturii şi a presiunii.

Pentru stabilirea incertitudinilor va fi folosit Raportul IUPAC [2] şi să fie evidenţiate următoarele:

— incertitudinile care pot fi exprimate ca deviaţii standard ce reprezintă variaţii ale rezultatelor primare individuale;

— incertitudini atribuite sistemelor de măsură, cele rezultate prin utilizarea unor factori de conversie între citirile iniţiale şi rezultatele finale, limita de precizie a aparaturii de măsură, erorile de calibrare şi erorile legate de variaţia condiţiilor externe;

— erorile sistematice care pot fi rar recunoscute, trebuie identificate şi eliminate prin calibrarea anterioară a aparaturii de măsură sau prin efectuarea unor măsurători comparative cu substanţe de referinţă cunoscute.

În mod particular, dacă sistemul de măsurat constituie o premieră, el trebuie să fie testat în mod obligatoriu cu substanţe sau cu un sistem de referinţă. Experimentatorul trebuie să fie conştient de faptul că măsurătotile absolute pot fi afectate de erori sistematice care să depăşească cu mult incertitudinile stabilite, şi el va trebui să discute posibilele surse ale acestor erori pe care le scapă de sub control. Erorile sistematice pot fi uşor găsite şi evaluate prin aplicarea testului de consistenţă termodinamică.

5. *Obligativitatea prezentării datelor experimentale primare*

În lucrare vor fi prezentate datele primare obţinute de cercetător pentru presiune, temperatură şi compoziţia fazelor lichidă şi vapori. Descrierea tehnicilor utilizate urmată de o discuţie a posibilelor surse de incertitudini va fi făcută aşa cum s-a stabilit la punctele III.1 → III.3. Deoarece proprietăţile fizice măsurate (rezultate primare) nu reprezintă citirile aparatelor respective, se vor prezenta corecţiile aplicate şi ecuaţiile de evaluare conform [1]. Valorile experimentale trebuie prezentate complet împreună cu diferitele corecţii aplicate. Vor fi prezentate foarte clar, etapele necesare transformării valorilor experimentale în rezultate finale. Atunci cînd această operaţie ocupă prea mult spaţiu redacţional, autorii vor indica printr-o notă de picior cum pot fi obţinute date suplimentare. Pentru a elimina o înţelegere greşită a datelor, se va proceda în aşa fel, încît măsurătorile directe să poată fi uşor identificate de valorile calculate. Acest fapt va elimina influenţa informaţiilor false generate sau bazate pe diferite ipoteze. De exemplu, dacă o probă este preparată prin cîntărire, iar compoziţia fazei lichide este calculată presupunînd că masa părţii evaporate este cunoscută, atunci compoziţia probei originale va fi raportată şi se va indica metoda de calcul folosită împreună cu o estimare a incertitudinilor.

Dacă rezultatele primare vor fi prezentate sub formă netezită, se va indica metoda de netezire folosită.

6. *Obligativitatea prezentării separate a rezultatelor calculate*

Toate valorile calculate vor fi prezentate separat. Autorii pot induce în eroare cititorii, prezentînd aceste date ca şi cum ele ar fi fost obţinute experimental. Astfel, calcularea scompoziţiei de vapori care se determină din compoziţia lichidului şi datele de presiune totală la temperatură constantă, vtrebuie descrise clar. Datele auxiliare cum ar fi volumele molare ale lichidului şi vaporilor componentelor pure, foloite în ecuaţiile de stare sau altele, vor fi prezentate în totaitate. Dacă datorită dimensiunilor manuscrisului lucrarea a fi împărţită în două, se recomandă ca rezultatele primare să fie tabelate în lucrarea principală. Este de dorit, de asemenea, ca parametrii şi ecuaţiile de corelare să se afle în ucrarea principală.

Dacă se prezintă o ecuaţie de corelare, trebuie prezentate performanţele acesteia sub formă de tabel sau a unei reprezentări grafice, arătînd diferenţele dintre valorile experimentale şi calculate, în funcţie de o variabilă independentă. Nu sînt recomandate prezentările grafice. Cînd sunt prezentate diferenţele numerice, atunci vor fi prezentate în acelaşi tabel şi valorile originale ale variabilelor independente şi dependente, precum şi metoda folosită la calculul resturilor.

## III. Mod prezentare şi scopul datelor experimentale

1. *Simboluri şi unităţi*

Toate valorile numerice trebuie să fie însoţite de unităţile utilizate. Pentru unităţi şi simboluri vor fi folosite indicaţiile din [5].

2. *Tipul şi numărul determinărilor*

Pentru fiecare set de măsurători izoterme sau izobare, sînt necesare cel puţin şapte concentraţii (preferabil mai mult de zece concentraţii) distribuite în mod egal pe tot intervalul de concentraţii. Acest număr trebuie să fie suficient pentru a permite aplicarea criteriului de consistenţă a datelor şi utilizarea unor ecuaţii de corelare cu trei, patru sau chiar mai mulţi parametri. Este mai bine să se facă măsurători izoterme decît izobare. Dacă determinările *ELV* sînt făcute la două sau mai multe temperaturi, atunci trebuie estimată o entalpie de amestecare (cel puţin pentru amestecul echimolecular) şi comparată cu valorile experimentale (dacă există). Acest mod de lucru se recomandă în mod deosebit pentru a putea verifica valabilitatea măsurătorilor. Ori de cîte ori este posibil, este de dorit ca datele de *ELV* să fie însoţite de măsurători privind volumele şi entalpiile de exces. Experimentatorul trebuie să-şi dea seama că utilitatea lucrării sale va fi mai mare dacă măsurătotile de *ELV* izoterme sînt efectuate la diferite temperaturi într-un interval preferabil de 30—80 K. În mod alternativ, măsurătorile de *ELV* la o temperatură pot fi combinate cu măsurătorile de entalpie de exces efectuate pe un interval larg de temperaturi. Este convenabil ca măsurătorile să fie făcute la temperaturi alese, cu acelaşi amestec de lichide şi în aceeaşi celulă.

3. *Prezentarea datelor*

În publicaţiile de date privind *ELV* se vor respecta recomandările din [4]. Cel mai indicat mod de a prezenta atît datele de *ELV* pentru amestecuri, cît şi presiunea de vapori a componentelor pure este de a da un tabel cu valorile numerice ale variabilelor independente şi dependente aşa cum rezultă ele din determinările experimentale. În acest set de date, trebuie incluse toate datele experimentale, iar dacă prin aplicarea unui criteriu de evaluare, unele date au fost eliminate, atunci acest lucru trebuie prezentat clar în lucrare. Tabelele conţinînd valori numerice netezite vor fi prezentate numai suplimentar. Vor fi prezentate expresiile matematice folosite la netezire, împreună cu deviaţiile standard sau alte informaţii privind precizia datelor. Dacă presiunea de vapori a substanţelor pure este prezentată sub formă analitică atunci pentru constantele Antoine se va arăta intervalul de temperatură în care acestea sînt valabile Valorile numerice prezentate în lucrare nu pot fi înlocuite cu reprezentări grafice ale datelor de *ELV* (cel mult pot fi date pentru a ilustra mersul unei funcţii).

**Bibliografie**


1. IUPAC. Division of Physical Chemistry. Commission on Thermodynamics; A Guide to Procedures for the Publication of Thermodynamic Data; PAC, 29, 1977 p. 379, tradus şi publicat în Suplimentul Revistei de Chimie din sep. 1978.
2. IUPAC. Report on Assignment and Presentations of Uncertainties of the Numerical Results of Thermodynamic Measurements. Journal of Chemical Thermodynamics, 13 1981 p. 603.
3. ICSU—CODATA. Buletin nr. 9, 1973. Guide for the Presentation in the Primary Literature of Numerical Data Derived from Experiments. Tradus şi publicat în Suplimentul Revistei de Chimie din sep. 1978.
4. ICSU-CODATA. Buletin nr. 30, 1978. Guide for the Presentation in the Primary Literature of Physical Property Correlations and Estimation Procedures. Tradus şi publicat în Revista de Chimie, 30, 1979 p. 1145.
5. x x x Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry. Blackwell Scientific Publications Ltd., Oxford, 1989. În curs de traducere în limba română la Editura Academiei Române.


Comisia CODATA care a redactat materialul: dr. A. Maczynski, prof A. Fredenslund, dr. J. Gmehling, dr. K. Kojima, dr. S. Kemeny, prof D. Lempe, dr. K. N. Marcsh, Prof. J. Vidal, prof. D. Zudkevitch, prof. P. Alessi, prof. H. Knapp, dr. S. Malanowski.


Publicat cu permisiunea ICSU—CODATA, materialul de faţă reprezintă traducereaoficială în limba română a capitolului 8 din Buletinul CODATA 21, nr. 4, 1989, p. 69. Traducerea materialului făcută de dr. doc D. I. Marchidan. Text aprobat de Colectivul de Nomenclatură Chimică din adrul Secţiei de ştiinţe chimice a Academiei Române.


# IUPAC

# Uniunea Internaţională de Chimie Pură şi Aplicată (IUPAC)

## Greutăţi atomice ale elementelor, 1989

Comisia pentru greutăţi atomice şi abundenţe izotopice (II, 1) şi-a publicat raportul bianual privind noile greutăţi atomice $A_r$(E) pentru 1989. Raportul a fost adoptat la Lund în timpul celei de-a 35-a Adunări generale a IUPAC. Datorită noilor măsurători de calibrare efectuate, s-a modificat greutatea atomică a nichelului de la 58,69(1), la 58,6934(2) şi cea a stibiului de la 121,73(3), la 121,757(3). În conformitate cu măsurătorile privind compoziţia izotopică a mercurului, comisia a putut reduce incertitudinea de determinare a greutăţii atomice a acestui element de la 200,59(3), la 200,59(2). Datorită compoziţiei izotopice aproape constante a protoactiniului în natură, unde izotopul predominant este $^{231}$Pa, greutatea atomică a acestui element a fost fixată la 231,03588(2). Pentru celelalte elemente, valorile $A_r$(E) pentru greutăţile atomice rămîn neschimbate.

Publicată cu permisiunea IUPAC, nota de faţă reproduce textul publicat în *Chemistry International*, 12, nr. 2, 1990, p. 57.

**BIBLIOGRAFIE**


1. * * * Rev. Chim. (Bucureşti), **36**, nr. 3, 1985, p. 268.
2. * * * Rev. Chim. (Bucureşti), **37**, nr. 4, 1986, p. 321.
3. * * * Rev. Chim. (Buçureşti), **39**, nr. 11, L988, p. 953.

# BIOTEHNOLOGIE

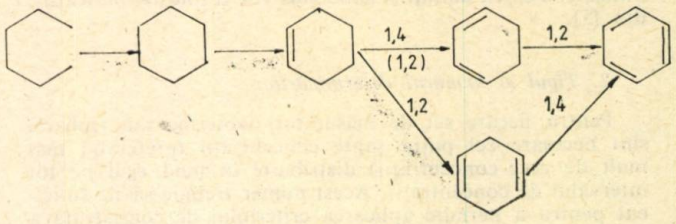
## V. Biogeneza

Problema apariţiei sistemului aromatic benzenic (precum şi aceea, mai generală, a apariţiei sistemelor aromatice) în structura sistemelor vii comportă o mulţime de aspecte dintre cele mai interesante. Totuşi, pentru a nu dispersa prea mult efortul de a surprinde ceea ce este mai caracteristic pentru procesul evoluţiei biosistemelor, este necesar să se admită ca prioritară tentativa de a surprinde felul în care biosistemele „îşi pun problema" sistemului aromatic. Cu alte cuvinte, menţinînd un minimum de prudenţă şi obiectivitate (la un nivel prea ridicat prudenţa ar putea anula demersul euristic de cunoaştere, iar absolutizarea „obiectivităţii" poate elimina la rîndul ei direcţii destul de fructuoase ale reflexiei) s-ar impune ca în toate situaţiile considerate să fie puse în paralel „rezolvarea" problemelor prin chimia clasică şi prin procesul autobiogenetic. Numai în acest fel va fi vizibil ce este general şi ce anume a ales biosistemul din natura chimică a problemei pe care îşi propune să o trateze în felul său.

Procedînd astfel, este posibil să se ajungă la înţelegerea „mentalităţii" biosistemelor, adică a unor elemente informaţionale care au prioritate în autostructurarea lumii vii. Acest rezultat conduce în mod inevitabil (ca orice înţelegere de fenomen) şi la posibilităţi de control şi dirijare a proceselor chimice care se produc în cadrul biosistemelor. Este vorba de o deplină stăpînire a fenomenelor biochimice şi, deci de posibilitatea realizării unor biotehnologii conduse (exploatate) eficient. Pentru a putea face faţă acestei sarcini, în cazul de faţă se conturează ca utilă considerarea următoarelor aspecte ale problemei sintezei biogene aromatice: *a)* punctul de plecare; *b)* calea urmată de fenomen; *c)* raportul catenă-nucleu; *d)* rolul substituenţilor majori; *e)* tipul de biosisteme ca loc de realizare a procesului. Faţă de aceste aspecte (şi totodată criterii de tratare a problemei) şi ţinînd seamă de schema biochimică prezentată anterior, se vor desprinde cîteva remarci asupra sintezei sistemelor aromatice care stau la originea celor doi aminoacizi aromatici mononucleari consideraţi (fenil-alanina şi tirozina). Deoarece acesta este cazul cel mai explicit de sinteză biogenă a sistemului benzenic, este potrivit să se reţină următoarea reprezentare schematică derivată din calea metabolică prezentată anterior.

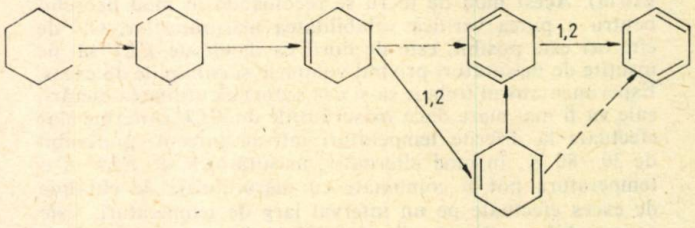
| Compusul | Etapa |
|---|---|
| I, II | Ciclizare |
| II = III, IV, V, VI = VII = VIII = IX | Aromatizare |
| V, VI, VII, VIII, IX(IX′) | Piruvizare |
| IX(IX′) | Transaminare |
| X(X′) | Transaminare |

În schema prezentată, pentru a sublinia evenimentele semnificative a fost plasat semnul = pentru etapa în care apare o legătură dublă şi semnul ⌒ pentru a marca migrarea legăturii duble. Considerînd posibilităţile clasice ale formării sistemelor aromatice, în particular al benzenului, ar intra în discuţie două tipuri de procese: *A)* din fragmente mici (ciclotrimerizarea acetilenei sau, în general, a alchinelor, ciclotrimerizarea crotonică a derivaţilor metil carbonilici etc.) şi *B)* din fragmente liniare mari (tip reformare catalitică: *n*-hexan şi omologi superiori). În această ultimă situaţie se produc succesiv (şi, evident, dehidrogenant) ciclizarea (la derivat hexanic), alchenizarea, dienizarea şi trienizarea (care este totodată şi desăvîrşirea aromatizării). Ar mai fi şi cazul *C)* sinteză dien urmată de aromatizare, dar el este (cel puţin pentru ceea ce discutăm) mult prea particular. În cazul discutat, concluzia este că ne găsim în faţa unui proces de tip B reprezentabil în mod clasic prin următoarea schemă generală:



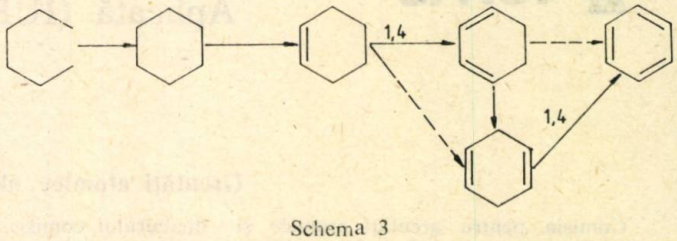

Schema 1

Cifrele de pe, şi de sub săgeţile care indică sensul procesului dehidrogenării descriu tipul de reacţie de eliminare. În mod concret însă, procesul are următoarea desfăşurare:




Schema 2

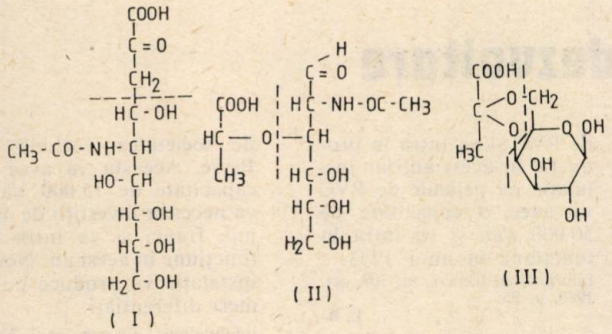
Săgeţile punctate indică procesele care nu au loc. După cum se observă biosistemul desfăşoară sinteza în mod preferenţial: el intră în zona dienică a sintezei numai pe calea compusului conjugat (ceva mai mult el se manifestă printr-un proces de eliminare 1,4 foarte bine evidenţiat de prezenţa substituenţilor) şi iese din această zonă numai pe calea compusului dienic neconjugat (şi în această situaţie tot printr-o eliminare 1,4). Este remarcabil faptul că, în afara situaţiei instalării primei legături duble, următoarele două se realizează numai prin eliminări 1,4 „refuzîndu-se", în acest fel, în mod categoric eliminările 1,2 (figurate prin linii punctate în schema II) care ar fi putut constitui alternativa. Acest fapt nu ar fi fost posibil dacă nu ar fi fost vorba de instalarea „perseverentă" a conjugării (una din condiţiile foarte importante ale aromatizării). Este de reţinut felul în care procesul nu se desfăşoară: derivatul ciclohexenic nu devine derivat ciclohexadienic neconjugat prin proces 1,2; acesta nu se transpune (nu se izomerizează) în derivat ciclohexadienic cu structură conjugată, iar acesta din urmă nu se aromatizează prin eliminare 1,2. Insistînd asupra acestui aspect (cum nu se desfăşoară procesul), a devenit vizibil nu numai ce se întîmplă ci, totodată, şi ceea ce nu este permis a se întîmpla. Pentru mai multă precizie, fenomenul descris va fi concretizat în cele ce urmează sub forma schemei 3.




Schema 3

În schema 2, cea reală, permisă, are loc trecerea de la derivatul orto la cel para nesaturat şi apoi, printr-o nouă eliminare, la compusul aromatic, în timp ce în schema 3 cea imaginară, interzisă, trecerea ar avea loc, din contră, de la derivatul para, la cel orto nesaturat. Să se observe că biosistemul „refuză" orto-efectul în care factorul steric (al facilităţii spaţiale) ar fi determinant, în favoarea procesului transanular, care obligă (cel puţin mentalitatea unui chimist obişnuit) la considerarea compusului în ansamblul său, ca sistem unic şi unitar. Revenind numai în foarte mică măsură

asupra acestui „refuz" al poziției orto nu este lipsit de interes faptul că atunci cînd se produce degradarea (tot oxidativă) a nucleului benzenic, aceasta are loc prin ruperea, într-un singur punct, a ciclului, adică prin proces orto. În privința concepției unitare a structurii compusului, așa cum reiese ea din desfășurarea biosintezei, ar trebui considerat și faptul că, deși posibilă, sinteza din unități structurale $C_2$ (tip acetilenă, sau forma sa hidratată acetaldehidă) este refuzată tocmai în favoarea celei de tip „integralist" care pornește de la precursori cu peste 6 atomi de carbon. Sinteza din unități $C_2$ (acetat) nu este doar o presupunere teoretică, ea constituie mecanismul inițial al biosintezei griseofulvinei [1]. Desfășurarea acestui proces poate fi încadrată, fără discuție, în principal, în două tipuri de metabolisme din a căror împletire și rezultă. Este vorba de metabolismul —cetoacizilor (cu referire la structura —cetoacidică a zaharului de pornire, cu referire la etapa de piruvizare și cu referire chiar la procesul transaminării) și despre metabolismul zaharurilor. Legătura metabolismului cetoacidic (piruvic, în speță) cu cel glucidic nu constituie o noutate și deci nu este o creație specială a acestei sinteze ci, mai curînd, o alegere a unei direcții metabolice mai vechi, care se actualizează printr-o evoluție corespunzătoare unei direcții de mare utilitate metabolică. Acest punct de vedere este deosebit de sugestiv ilustrabil prin prezentarea următorilor compuși (schema 4): (I), acidul acetil-N-neuraminic, (II), acidul N-acetilmuramic (ambii fiind componente celulare parietale la bacterii și animale) [2] și (III), 4,6-piruvilidengalactoza, compus care intră în structura unei unități liniare a agaropectinei (una din cele două componente ale agarului extras din alga *Gelidium amansii)* [3].



( I ) ( II ) ( III )

Compușii (I), (II) și (III) sînt derivați de la D-monoză, D-glucoză și, respectiv, D-galactoză (primii doi sub formă de aminoderivați acetilați ca în cazul chitinei) adică toate trei sînt D hexoze. În cazul compusului (I) și (III), este vorba de derivați ai aceluiași acid, acidul piruvic, funcționînd prima oară în calitate de componentă metilenică, iar a doua oară, în calitate de componentă carbonilică. De reținut că nu numai (III) ci și (II) este tot component al unei unități binare.

După cum se observă, legarea eterică (acidul lactic), acetalică (acidul piruvic) sau aldolică (acidul piruvic) din compușii (II), (III) și, respectiv, (I), se face în conformitate cu principiul structural 6 (zahărul) + 3 (cetoacidul sau forma sa redusă, hidroxiacidul). Ceva mai mult, și în această situație, legătura cu peptidul (cu metabolismul proteic, aminoacetic) revine unității $C_3$.

În privința apartenenței procesului la metabolismul glucidic, este de reținut un număr de elemente care constituie partea specifică:

*a)* se folosesc dezoxizaharuri (vezi acidul quinic), deci aceasta fiind o adaptare foarte specifică a căii metabolice la scopul propus;

*b)* zaharul ciclohexanic reprezintă, față de hidrocarbura ciclohexanică care îi corespunde, forma oxidată (și reformarea catalitică este tot o oxidare numai că una dehidrogenantă);

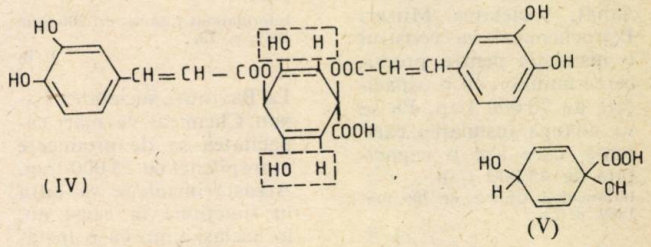
*c)* zaharul ciclohexanic reprezintă, față de hidrocarbura aromatică ce se va forma, tocmai forma ei hidratată și de aceea, aromatizarea se va realiza tocmai prin deshidratare. În această privință s-ar putea vorbi chiar de o echivalență alcool-alchenă, combinație carbonilică-alchină (ambele sensuri ale reacției — hidratarea și deshidratarea — fiind prea bine cunoscute în chimie pentru a mai insista asupra acestei chestiuni);

*d)* deshidratarea este o metodă generală prin care biosistemele sintetizează din derivați ciclohexanici polihidroxilați, structuri benzenice;

*e)* derivații ciclohexanici, formați prin aldolizări ciclizante sînt izomerii acizilor carboxilici sau ai aldehidelor din care provin;

*f)* ca în tot metabolismul glucidic, și în această situație, activarea derivaților (prin care sînt posibile reacțiile de eliminare) se face prin fosforilare.

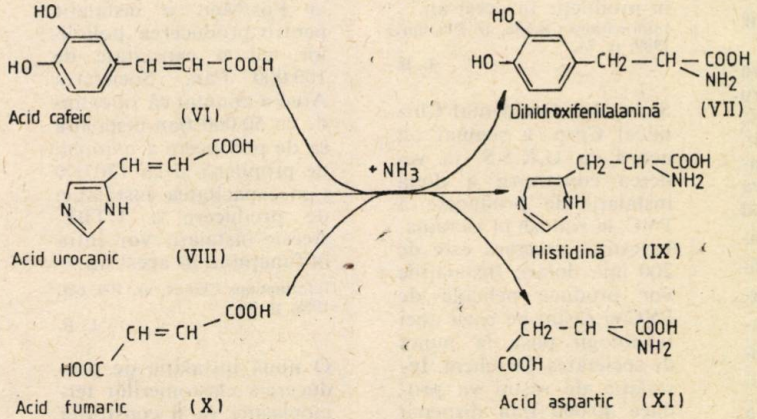
Vorbind despre opțiunea para a procesului biogenezei structurii benzenice, este potrivit să se rețină existența în natură, nu numai a acidului quinic, dar și a unor derivați para diesterici, care limitează deshidratarea strict în sensul discutat (și vizibil în formulă prin dreptunghiurile și liniile punctate). Este vorba de acidul cinarinic (IV) derivat al acidului quinic și dublu derivat al acidului cafeic. Acidul cinarinic se găsește în *Cynaria scolymus* și *Cynaria cardunculus*.



( IV ) (V)

După hidroliza derivatului dublu deshidratat, s-ar forma (în afara acidului cafeic) compusul (V). Despre posibilitatea formării *p*-benzochinonei nu este oportun să se insiste, fiind vorba, după cum se poate observa cu ușurință, de un lucru evident. Nu mai puțin interesant este acidul cafeic (VI), aflat cu dihidroxifenilalanina (VII) în același raport ca histidina (IX), cu acidul uroconic (VIII) și acidul aspartic (XI), cu acidul fumaric (X):

Prezentarea acestor cazuri urmărește să sublinieze faptul că transaminarea a fost preferată reducerii grupei la alcoolu corespunzător, urmate de deshidratare la alchină și adiția

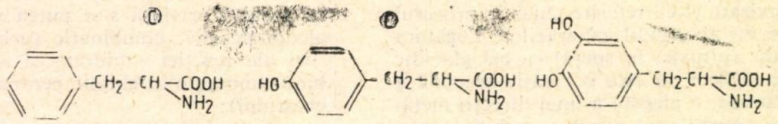


amoniacului (sau eliminarea apei între oxidrilul alcoolic şi amoniac). Această preferinţă reprezintă un act evolutiv, care se exprimă prin depărtarea de metabolismul acizilor carboxilici şi condensarea a două direcţii de reacţie: aminarea şi reducerea. În raport cu subiectul discuţiei (sinteza biogenă a sistemului benzenic), prezentarea celor trei exemple atrage atenţia şi asupra unui compus aromatic şi a unuia heteroaromatic — histidina [4].

Histidina ocupă o poziţie biogenetică foarte particulară. Acest fapt impune o comparare atentă, din acest punct de vedere, cu ceilalţi compuşi benzenici consideraţi (fenilalanina şi tirozina) care formează cu dihidroxifenilalanina, practic, o serie continuă:

Sigla © marchează compuşii codificabili. De reţinut: biogeneza aromatică a primilor doi constituie două situaţii principal diferite de la un moment dat (acidul prefenic); biogeneza ultimului compus evită, în stadiile timpurii, structura orto dihidroxilică (aceasta se realizează la finele procesului biogenetic).

În fine, renunţînd puţin la linia prezentării compuşilor „cu atestat genetic" (şi care au dovedit sinteze foarte clar exprimate) se va trece la cercetarea problemei apariţiei structurilor aromatice în cadrul mai general al metabolismului glucidic vegetal. Deşi cu aparenţe mai particulare (regnul vegetal), acest metabolism are avantajul generalităţii (metabolism glucidic general, nu adaptat, ca în cazul discutat) şi mai ales al vechimii (căci este evident faptul din raţiuni taxonomice). În consecinţă, înaintea prezentării biogenezei sistemelor heteroaromatice (triptofan, histidină, nebularină), se va prezenta problema aromatizării glucidelor.




**Bibliografie**


1. ZOTTA, V., „Chimie farmaceutică", Ed. Medicală, Bucureşti, 1985, p. 173.
2. LEHINGER, A. L., „Biochimie", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1987, p. 251, 258.
3. BODEA. C., „Tratat de biochimie vegetală", I, Ed. Academie Române, 1964 p. 168, 442.
4. MICHAL, G., „Biochemical Pathways, Ed. Boehringer Mannheim GmbH 1987, $C_2$.


M. ZAMFIR

# ·cooperare-dezvoltare

Pentru a răspunde creşterii cererii de difenilmetandiizocianat, societatea Mitseri Petrochemical va construi o instalaţie pentru producerea anilinei, cu o capacitate de 70 000 t/an. Ea se va adăuga instalaţiei existente, care are o capacitate de 45 000 t/an.

Informations Chimie, nr. 306, iun. 1989, p. 73.

L. B.

În Venezuela, Societatea Pequiven a comandat societăţii Uhde ingineria unei instalaţii de producere a clorurii de vinil, care va avea o capacitate de 130 000 t/an. Această instalaţie, bazată pe procedeul Hoechst, va fi amplasată la El Tablazo şi va intra în funcţiune în anul 1991.

Informations Chimie, nr. 306, iun. 1989, p. 73.

L. B.

Societatea Oxaquim va construi o instalaţie pentru fabricarea acidului oxalic, în Spania, la Vimboldi. Instalaţia va avea o capacitate de 10 000 t/an şi va intra în funcţiune în acest an. Acidul oxalic este fabricat plecînd de la zahărul alb de primă calitate. El se întrebuinţează la tratarea metalelor, la fabricarea detergenţilor, a textilelor, a medicamentelor, a abrazivilor şi a coloranţilor.

Informations Chimie, nr. 306, iun. 1989, p. 73.

L. B.

La Baytown, societatea Exxon Chemical va mări capacitatea sa de producere a propilenei cu 25 000 t/an. Această instalaţie va intra în funcţiune în acest an, în acelaşi timp cu o instalaţie pentru producerea etilenei.

Informations Chimie, nr. 306, iun. 1989, p. 74.

L. B.

Grupul anglo-olandez Shell va mări capacitatea de producere a răşinilor epoxidice de la Barbastro, Spania, de la 7 000 la 10 000 t/an. Investiţia va fi de 750 mil. pesetas, instalaţia va intra în producţie în acest an.

Informations Chimie, nr. 306, iun. 1989, p. 74.

L. B.

Societatea Occidental Chemical Corp. a semnat un acord cu U.R.S.S. în vederea construirii a două instalaţii de producere a PVC, la Kalush în Ucraina. Investiţia necesară este de 200 mil. dolari. Instalaţiile vor produce pelicule de PVC şi răşini pe baza unei tehnologii puse la punct de societatea Oxychem. Instalaţia de răşini va produce 40 000 t/an dispersii de PVC şi va intra în producţie în acest an, iar instalaţia de pelicule de PVC va avea o capacitate de 50 000 t/an şi va intra în funcţiune în anul 1993.

Informations Chimie, nr. 309, oct. 1989, p. 95.

L. B.

În Cehoslovacia, societatea Cellier va construi o linie completă de producere a peliculelor subţiri de poliesteri biorientaţi. Aceasta va fi instalată în uzina Technoplast, din Khropine, va produce pelicule pentru benzi magnetice audio şi video şi va intra în producţie în anul 1991.

Informations Chimie, nr. 309, oct. 1989, p. 96.

L. B.

Societatea Arco va construi, la Fos/Mer, o instalaţie pentru producerea polioliilor, cu o capacitate de 100 000 t/an. Societatea Arco a anunţat că va extinde cu 50 000 t/an instalaţia sa de producere a oxidului de propilenă şi cu 130 000 t/an capacitatea instalaţiei de producere a UTBE. Aceste instalaţii vor intra în funcţiune în acest an.

Informations Chimie, nr. 309, oct. 1989, p. 96.

L. B.

O nouă instalaţie de producere a elastomerilor termoplastici va fi construită de societatea Technip la Berre. Aceasta va avea o capacitate de 15 000 t/an, va necesita investiţii de 400 mil. franci şi va intra în funcţiune în acest an. Noua instalaţie va produce polimeri diferenţiaţi.

Informations Chimie nr. 309, oct. 1989, p. 97

L. B

O instalaţie mare, cu o capacitate de 270 000 t/an, pentru producerea acrilonitrilului va fi construită în Marea Britanie de către societatea B. P. Chemicals. Instalaţia va fi amplasată la Teesside sau Grangemouth şi va alimenta probabil o instalaţie de producere a adiponitrilului (prin dimerizarea acrilonitrilului) a societăţii ICI.

Informations Chimie nr. 311, dec. 1989, p. 84.

L. B.

Societatea Huntsman Chemical Corp. are intenţia de a mări capacitatea instalaţiei de la Bayport, S.U.A. de producere a stirenului monomer, cu 95 000 t/an. Extinderea va intra în funcţiune în acest an şi va coincide cu înlocuirea catalizatorului, ceea ce va limita durata de oprire a instalaţiei.

Informations Chimie nr. 311, dec. 1989, p. 85.

L. B.

# noutăţi pe meridiane

## • conjunctură economică

### Industria chimică din Franţa în anul 1988

După anul 1987 (care deja a fost marcat de redresare netă a activităţii), chimia franceză, cu o creştere de 6,5% în volum, a înregistrat în anul următor, unul din cele mai puternice ritmuri de creştere faţă de anii anteriori. Numai în 1979 s-a înregistrat o creştere mai mare (+8,3%). În 1988, acest ritm a depăşit cu peste 1% pe cel al producţiei industriale (+5,3%). Chimia confirmă, astfel, existenţa unei diferenţe de creştere durabile în raport cu alte activităţi industriale. Pe de altă parte, industria chimică franceză a reuşit în 1988 să depăşească cu 1% ansamblul industriei chimice din Piaţa comună (+5,5%). Faţă de industria chimică din R. F. Germania (+5%), diferenţa de creştere a fost de 1,5%. Singura ţară care a realizat o creştere mai mare decît Franţa a fost, în anul menţionat, S.U.A(+8%).

Singurul sector care a înregistrat o creştere mică a fost cel al chimiei anorganice. Stagnarea aproape a utilizării îngrăşămintelor după bunele rezultate din ultimii zece ani şi creşterea importurilor, explică în mare măsură această situaţie. În schimb, o creştere puternică a fost realizată de chimia organică datorită pieţelor bune pentru consumatorii de materiale plastice din industriile de: automobile, construcţii, lucrări publice, ambalaje etc. Industria farmaceutică, cu o creştere de 10,1% în volum, a realizat în 1988 o performanţă remarcabilă şi, totodată, îngrijorătoare în măsura în care o parte importantă din creştere este legată de intensificarea prescripţiilor (reţetelor) pe piaţa franceză. Creşterea s-a datorat în special faptului că anul 1988 a fost marcat de un număr absolut record de lansări de formule noi pe piaţa naţională (47 faţă de media anuală de 26 în ultimii zece ani).

Un alt sector cu rezultate bune a fost cel al produselor cosmetice şi al parfumeriilor, a căror creştere a fost de 7,3% în volum pe piaţa franceză (cifra de afaceri: 20,9 mrd. F, +11,3%). Cifra de afaceri în ceea ce priveşte exportul în acest sector a crescut cu 19,3% faţă de anul anterior, ajungînd la 14,7 mrd. F. Se menţionează în plus că această industrie, cu o balanţă comercială pozitivă de cel puţin 12 mrd. F (ţinînd seama de uleiurile esenţiale şi compoziţiile) constituie coloana vertebrală a schimburilor în exterior, a chimiei franceze. Alături de industria farmaceutică, ea însăşi mare exportatoare dar ameninţată de probleme de frontieră, precum şi de alte probleme, acestea sînt cele două sectoare care au contribuit, în proporţia cea mai mare, la excedentul comercial al chimiei franceze, ceea ce înseamnă că trebuie să se facă un efort considerabil pentru întărirea poziţiei de concurenţă în cele mai multe din celelalte sectoare ale industriei chimice franceze.

Cifra de afaceri a industriei chimice a crescut în 1988 cu 9% faţă de 1987, depăşind pentru prima oară 300 mrd. F, ajungînd la 305 mrd. F. Prin comparaţie cu cifra de afaceri a R. F. Germania, care a fost de 150 mrd. DM (~ 500 mrd.F), în creştere cu 7% faţă de 1987, se remarcă un raport de forţă între cele două industrii.

Mult mai internaţionalizată, chimia germană beneficiază de o răspîndire a instalaţiilor pe plan mondial, în timp ce Franţa este încă relativ departe. Astfel, este semnificativ faptul că Franţa are 261 300 instalaţii în străinătate faţă de 575 000 ale R.F.G., fiind un raport de la simplu la dublu (mai exact 2,2). De asemenea, raportul între cifrele de afaceri la exporturi în industria chimică a celor două ţări se prezintă astfel: 80 mrd. DM (~ 270 mrd.F +11%), în R.F.G. fiind pe locul întîi în ceea ce priveşte exporturile chimice pe plan mondial, şi 123 mrd.F (+7%) pentru Franţa. Cu 45 mrd.DM ~ 150 mrd.F), R.F.G. este de asemenea prima ţară importatoare de produse chimice pe plan mondial, însă, în acest sector diferenţa faţă de Franţa este mai mică deoarece Franţa a importat produse chimice în 1988, în valoare de 100 mrd.F (raportul fiind de numai 1,5). În final, R.F.G. are în chimie un excedent de 35 mrd. DM (ceva mai puţin de 120 mrd.F, +10% faţă de 1987), Franţa fiind plafonată de cîţiva ani, la o cifră de ~20—22 mrd.F.

După 1985, importurile franceze de produse chimice au crescut mai repede decît exporturile. Această diferenţă tinde să dispară şi s-a anticipat o inversare chiar pînă în 1990 datorită rezultatelor programelor de investiţii angajate de cîţiva ani.

Importanţa investiţiilor realizate în 1988, care au fost de 17,5 mrd.F, record absolut în franci constanţi — constituie o bună perspectivă pentru chimia franceză. Creşterea din 1988 a fost de 11%, accentuînd pe cea din 1987 care a fost de 7%. Aceasta a fost mai mare în chimia de bază şi se constată o proporţie mai importantă decît în trecut, destinată extinderilor de capacităţi şi de proiecte noi de instalaţii. În paralel, politica de redresare a cercetării în domeniul chimiei, angajată după anul 1980, a continuat în toată perioada, putînd să-şi arate rezultatele în viitorul apropiat.

În anul 1988, în industria chimică franceză a fost realizat un beneficiu net în valoare de 12 mrd.F după impozit, respectiv 4,3% din cifra de afaceri. De acum înainte, întreprinderile chimice franceze sînt la nivelul mediu european. Cele mai mari au realizat performanţe excepţionale: peste 3,5 mrd.F din beneficiul net la Rhône-Poulenc, 2 mrd. la ATOCHEM, 3 mrd. la ORKEM, 1,5 mrd. pentru L'Air Liquide, 1,2 mrd. pentru L'Orèal etc. Nici o firmă chimică franceză nu a înregistrat pierderi în anul 1988. În aceste condiţii, s-a estimat pentru 1989 un produs naţional brut, în creştere cu 2,7% în Franţa, faţă de 2,5% în Europa de vest. Industria chimică franceză a progresat cu 3% în ansamblul european şi cu 3,5% în Franţa.

Odată lansate în anii precedenţi, investiţiile vor trebui să-şi continue creşterea mai repede decît activităţile: +6% în cadrul Europei de vest şi +10% în Franţa, dînd, astfel, posibilitate chimiei franceze să reprezinte un rol din ce în ce mai mare în industria chimică mondială.

Informations Chimie, nr. 301 — Spécial Usines — 1989, p. 13.

L. P.

### Redresarea preţului superfosfatului triplu

Atît în Statele Unite, cît şi în nord-vestul Europei, pe piaţa superfostatului triplu, cererea a început să se redreseze uşor. În Franţa şi R. F. Germania, semnele de redresare a preţului sînt evidente iar în Marea Britanie nu sînt aparente deşi există unele cereri spot. O încărcătură de 2 500 t din Tunisia trebuie să sosească în curînd la Humberside. În Franţa, se estimează că un total de 120 000 t superfosfat triplu au fost primite pînă în mai 1990 în Rouen, din Turcia, Tunisia, Izrael şi Maroc. Preţul produsului din Maroc şi Tunisia, este la un nivel de 135 $/t f.o.b. În Grecia, se şi importă 4 000 tone din Siape, la un preţ la un nivel sub 140 $ f.o.b., în mai 1990.

Cererea este mare în prezent, în Statele Unite. Preţul spot de export este între 116—118 $/t f.o.b. Totuşi, producătorii cer preţuri între 130—140 $/t f.o.b. pentru cumpărările anticipate. Acordurile au fost încheiate cu furnizorii din Indonezia pentru 160 000 t în martie 1990. Ofertele au fost stabilite la un preţ de 160,5 $/t la port şi au fost următoarele: Mitsubishi/Phoschem şi Siape, 80 000 t, Unifert/Maroc, 55 000 t şi Sumitomo/Gardinier 25 000 t.

Phosphorus and Potassium, nr. 167, mai 1990, p. 5.

L. P.

## O nouă fază de extindere a firmei BASF

Firma BASF dispune de 7 mrd.DM în 1989 pentru finanțarea politicii de dezvoltare pe plan mondial. Contînd pe un total de 32,7 mrd.DM, 39% capital propriu și 27% provizii pe termen lung, față de numai 8% datorii față de bănci, bilanțul firmei apare mai solid ca niciodată.

Deși se remarcă o internaționalizare în creștere, BASF este încă puțin reprezentată în Asia de sud-est, Japonia și S.U.A.

Europa de vest reprezintă principala piață a firmei BASF. În 1989, din totalul de 3,6 mrd.DM, Europa de vest primește o parte preponderentă din investiții (44% pentru BASF AG, 8% pentru Anvers, 17% în R.F.G. pentru alte firme decît AG), față de 17% în S.U.A. și 14% în restul lumii. Jumătate din acest efort va fi consacrat creșterii capacităților, 23% pentru înlocuirea utilajelor de producție, 12% infrastructurii, 5% perfecționărilor și 10% (~ 360 mil.DM) pentru protecția mediului înconjurător. Efortul de cercetare, extins încă din 1988, va continua să crească datorită aceluiași scop, de progres tehnologic. Prioritatea de bază a firmei BASF este chimia. BASF produce 200—300 produse de bază ale chimiei, acelea care sînt utilizate în fabricarea tuturor celorlalte produse ale firmei. De asemenea, BASF va avea ocazia să profite din plin de energia neconvențională (sinergie) în domeniul chimie — petrol în timpul unei noi faze de penurie de produse petroliere, care va interveni pe la mijlocul anilor '90.

În tabelul 1, se prezintă perspectivele cifrei de afaceri pe domenii în Franța—Benelux în perioada 1988—1993.

Investițiile mai importante destinate industriei chimice din Franța sînt prezentate în tabelul 2.

Informations Chimie, nr. 310, nov. 1989, p. 44.

L.P.

**Tabelul 1**

EVOLUȚIA CIFREI DE AFACERI A FIRMEI BASF ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ ÎN FRANȚA, BELGIA—LUXEMBURG (mil. DM)

| Domeniul | 1988 | 1993 | Creștere anuală, % |
|---|---|---|---|
| Materiale plastice | 921,8 | 1 339,0 | 7,75 |
| Produse chimice | 784,1 | 965,0 | 4,24 |
| Produse de înnobilare | 944,8 | 1 354,0 | 7,46 |
| Produse pentru agricultură | 888,4 | 1 121,0 | 4,76 |
| Îngrășăminte | 606,1 | 770,0 | 4,90 |
| Pesticide | 263,2 | 346,0 | 5,62 |
| Produse de consum | 1 258,3 | 1 980,0 | 9,49 |
| Suporți magnetici | 483,7 | 851,0 | 11,96 |
| Vopsele | 292,8 | 453,0 | 9,12 |
| Produse farmaceutice | 133,5 | 254,0 | 13,73 |
| Total | 4 797,5 | 6 759,0 | 7,09 |

**Tabelul 2**

INVESTIȚIILE BASF ÎN FRANȚA

| Societatea și investiția | Obiectul de investiții |
|---|---|
| BASF, Franța (~500mil. F) | noi sedii sociale<br>centrul tehnic de aplicare, în domeniul materialelor plastice |
| BASF vopsele+cerneluri (500 mil. F) | creșterea capacităților<br>centru de formare și demonstrație<br>laboratoare de cercetare și dezvoltare |
| Elastogan France (70 mil. F) | creșterea capacităților<br>laboratoare de dezvoltare |
| Suma (200 mil. F) | automatizoare, noi mașini de injecții pentru casete bicolore |
| Laboratoarele Biosedra | automatizări și noi tehnologii (în domeniul materialelor plastice) |

## Situația actuală a industriei de rafinare a petrolului în S.U.A.

În industria rafinăriilor din Statele Unite, pentru anul 1990 se apreciază să se înregistreze o creștere a cererii de aproximativ, 0,7%, atingîndu-se un total de circa 17,5 mil. barili/zi (tabelul 1).

Deoarece în 1989 a fost o iarnă blîndă și o vară cu timp moderat, consumul de produse petroliere a scăzut. În 1990, creșterea cererii se apreciază să fie mică. Foarte mici schimbări sînt așteptate în consumul de benzină pentru motoare, o creștere de numai 0,4%. De asemenea, este proiectată creșterea cererii de combustibil pentru aviație.

**Tabelul 1**

SITUAȚIA INDUSTRIEI DE RAFINARE ÎN S.U.A., ÎN 1990 (mii barili/zi)*

| | | | |
|---|---|---|---|
| *Cerere, total* | | Uleiuri reziduale | 654 |
| Benzină de motoare | 7 370 | Total celelate | 780 |
| Combustibil pentru aviație | 1 529 | Total produse | 2 339 |
| Distilate medii | 3 258 | Import de țiței | 6 030 |
| Uleiuri reziduale | 1 356 | Total import | 8 369 |
| Total celelalte | 3 946 | Alte oferte | 917 |
| Total cerere internă | 17 459 | Total aprovizionare | 18 234 |
| Total export | 792 | *Schimbări în stoc* | −17 |
| Total cerere | 18 251 | Rafinare țiței | 13 429 |
| *Ofertă, total* | | Stocuri finale *(mil. barili)* | |
| Producție | | Benzină pt. motoare | 228,6 |
| Țiței brut | 7 350 | Combustibil pentru aviație | 47,0 |
| Gaze naturale lichide | 1 598 | Distilate medii | 137,7 |
| Total producție | 8 948 | Uleiuri reziduale | 42,8 |
| Import | | Total altele | 266,8 |
| Benzină pentru motoare | 459 | Total produse | 722,9 |
| Combustibili pentru aviație | 115 | Țiței | 330,1 |
| Distilate medii | 331 | Total stocuri | 1 053,0 |

* dacă nu se specifică altfel

*Sursa:* Hydrocarbon Processing, 68, nr. 12, dec. 1989, p. 25.

.L.P

## Activitatea principalelor firme chimice pe plan mondial

După anul 1980, profiturile cele mai bune le-a avut firma Du Pont în industria chimică, însă, în 1987, rezultatele acestei firme au fost depăşite de cele ale firmei DOW, singurul grup, pe plan mondial, care a depăşit 2 mrd. $ beneficiu net. În 1987, această firmă a depăşit cu 69% rezultatele sale anterioare şi cu 93% în 1988. Clasamentul realizat de Chemical Insight menţionează alte 16 grupuri chimice a căror creştere a rezultatelor a depăşit 50% în 1988, faţă de anii anteriori. Acesta este cel mai bun rezultat pe care chimia mondială l-a înregistrat după 30 de ani.

În anii 1989 şi 1990, s-a apreciat să se obţină şi mai bune rezultate.

Grupul DOW ajunge pe primul loc şi în ceea ce priveşte productivitatea. Beneficiul său pe un salariat este de trei ori mai mare decît cel al firmei Du Pont sau ICI. Vînzările pe un salariat sînt, de asemenea, mult mai mari decît la alte firme: cu 64% mai mari decît la Du Pont, cu 85% mai mult decît la ICI şi mai mult decît dublu faţă de Hoechst şi Bayer.

În ceea ce priveşte chimia fină, firma Merck a realizat cele mai bune rezultate ale raportului beneficiu net/cifră de afaceri, cu 20,3%, urmată de Occidental Chemicals (18%, cele mai bune rezultate ale unei filiale chimice, a unui grup petrolier) şi de DOW, cu 14,4%.

Firma Sabic care se situează pe locul 49 în ceea ce priveşte cifra de afaceri, figurează totuşi printre primele 10 firme în ceea ce priveşte profiturile. Deşi firma Rhone-Poulenc se situează pe locul 10 în ceea ce priveşte cifra de afaceri, nici un grup francez nu figurează printre primele 10 locuri în ceea ce priveşte profiturile, în afară de Sabic.

În tabelul 1 se prezintă primele 20 firme chimice pe plan mondial în ceea ce priveşte cifra de afaceri (CA) şi beneficiul net.

**Tabelul 1**

| Firma | CA (mil. $) | Creştere (%) | Beneficiul net (mil. $ | Creştere (%) |
|---|---|---|---|---|
| BASF | 24733 | +9,0 | 795 | +34,2 |
| Hoechst | 23096 | +10,9 | 1136 | +31,9 |
| Bayer | 22816 | +9,0 | 1076 | +23,6 |
| I C I | 21158 | +5,2 | 1514 | +10,1 |
| Du Pont[1] | 19608 | +11,4 | 1837 | +10,3 |
| Dow Chemical | 16682 | +24,7 | 2398 | +93,4 |
| Shell[1] | 11838 | +5,5 | 1841[2] | +33,8 |
| Ciba-Geigy | 11753 | +11,9 | 882[2] | +20,5 |
| Montedison | 10809 | +31,2 | 482 | +54,0 |
| Rhône-Poulenc | 10783 | +16,3 | 475 | +31,2 |
| Exxon[1] | 8797 | +22,6 | 1306[2] | +74,1 |
| Union Carbide | 8324 | +20,4 | 662 | +185,3 |
| Monsanto | 8293 | +8,6 | 591 | +35,6 |
| Akzo | 8259 | +6,7 | 420 | −10,5 |
| Sumitomo Chemical | 7179 | +11,3 | 313 | +137,4 |
| Solvay | 6815 | +13,4 | 406 | +24,2 |
| Sandoz | 6761 | +13,1 | 507 | +21,4 |
| Eastman Kodak | 6433 | +78,7 | — | — |
| Merck, & Co. | 5940 | +17,4 | 1207 | +33,1 |
| Roche | 5788 | +12,8 | 427 | +33,1 |

*Notă*. 1 numai produse chimice, 2 beneficiul operaţional după impozite.

Informations Chimie, nr. 310, nov. 1989, p. 144.

## Costurile şi consumurile specifice în obţinerea izobutilenei

La o presiune moderat înaltă, MTBE, de la secţia de sinteză este amestecat cu un flux recirculat încălzit la 140—200°C şi descompus în izobutilenă şi metanol peste un strat fix de catalizator acid. Efluentul din reactor este separat, în deizobutanizator, în amestecul azeotropic, izobutilenă/metanol, în zona superioară şi în MTBE/MeOH produs de fund. Azeotropul este tratat în secţia de recuperare a metanolului, constînd dintr-un turn de extracţie şi de distilare.

Prin adsorbţie pe sită moleculară se îndepărtează apa şi dimetileterul (provenit din descompunerea MTBE) din izobutilena umedă, la un randament de 99,9% izobutilenă. Amestecul de MTBE/MeOH este descompus într-un turn suplimentar, în fracţiuni uşoare de MTBE conţinînd fluxul de recirculare (o porţiune secundară pentru îndepărtarea urmelor de olefine $C_3$ formate în timpul descompunerii MTBE) şi metanol produs de fund.

Costurile şi consumurile specifice prezentate în tabelul 1 cuprind şi sinteza MTBE:

**Tabelul 1**

COSTURI ŞI CONSUMURI SPECIFICE ÎN OBŢINEREA IZOBUTILENEI

| Capacitatea de producţie | 100 mii t/an izobutilenă |
|---|---|
| Randament | 99,8% pe bază 100% MTBE |
| Investiţii | 22 mil. DM (inst. în R.F.G.) |
| Abur (4 bari), t/t | 0,9 |
| (20 bari) t/t | 1,3 |
| Energie electrică, kWh/t | 11 |
| Apă de răcire, m³/t | 125 |

Hydrocarbon Processing, nov. 1989, p. 96.

L.P

## Perspectivele cercetării industriale în Franţa

Cercetarea se află printre marile priorităţi din Franţa. Considerînd strategiile de inovaţie ca un factor cheie al competitivităţii internaţionale, autorităţile financiare încurajează această activitate. Astfel, în proiectul pentru 1990, bugetul destinat cercetării şi dezvoltării a prevăzut o creştere, pentru al doilea an consecutiv, cu peste 7% în franci curenţi, pentru a atinge 54,3 mrd.F. În anul 1990, cheltuielile pentru cercetare şi dezvoltare se apreciază să reprezinte ~2,38% din PIB, faţă de 2,34% în 1989, ceea ce înseamnă o distanţă mare faţă de R.F.G., care a anunţat că acest procent va fi de 2,8%. În Franţa, această participare nu este prevăzută nici în 1995 (2,65%).

Chimia şi farmacia se clasează pe primele locuri alături de electronică, aeronautică şi automobile, care împreună constituie 2/3 din cheltuielile totale de cercetare. Franţa ocupă locul cinci printre ţările cu industria dezvoltată, în domeniul cercetării şi dezvoltării, departe de Statele Unite, Japonia, R. F. Germania şi aproape la egalitate cu Marea Britanie. Cercetarea industrială a fost, pînă în 1988, sectorul sărac al autorităţilor financiare care acordau, în acest domeniu, numai 24% din finanţările necesare. Noul proiect de lege caută să depăşească acest handicap printr-o recalculare a cheltuielilor. Acest ajutor dat cercetării industriale constituie o acoperire globală de 4,8 mrd.F., din care 1,5 mrd.F vor fi destinate fondurilor cercetării şi ale tehnologiei. Cea mai mare parte va fi destinată sectorului industrial din programele naţionale (ex. biotehnologia şi diverse materiale) şi pentru marele proiect european Euréka fără a uita salturile tehnologice (proiectele susceptibile de a deschide noi spaţii tehnologice). Structura bugetului cercetării şi dezvoltării

este în curs de a se modifica. Cercetarea fundamentală este stabilizată, marile programe sînt în uşor avans în profitul cercetării industriale.

În toate programele, trebuie să se ţină, însă, seama că nu este de ajuns să ai un buget mare pentru a face o cercetare eficientă.

Informations Chimie, nr. 310, nov. 1989, p. 141.

L. P

## Situaţia produselor clorosodice pe plan mondial

După ce s-a produs clor şi sodă prin electroliza sării, problema pieţelor acestora s-a pus în mod constant.

Electroliza furnizează 1,1 tone sodă 100% pe tona de clor. Însă, nu s-a putut garanta niciodată că aceste produse vor evolua la fel. Din ce în ce mai adesea, producătorii au aliniat producţia clorului (un gaz periculos, dificil de transportat şi exigent în ceea ce priveşte depozitarea care este special adaptată), de evoluţia necesarului. Aceasta s-a putut, atîta timp cît necesarul de clor şi de sodă a fost relativ paralel. În prezent, această situaţie tinde să se modifice radical. Astfel, în timp ce necesarul de sodă (în special în industria aluminiului) continuă să evolueze favorabil (2—2,5% pe an) pînă în 1995, cel al clorului tinde spre stagnare sau să nregistreze o creştere foarte mică, de ~1%, în aceeaşi perioadă. Motivul principal este problema ecologică. În noile procedee de obţinere a acidului fluorocarbonic, care necesită, pentru sinteză, utilizarea moleculelor de clor, clorul corespunzător se regăseşte întotdeauna sub formă de HCl, care va fi reutilizat în alte procedee, fie reoxidat la clor şi recirculat.

Utilizarea solvenţilor cloruraţi va fi sever controlată şi, fără discuţie, redusă; unii dintre aceştia prezintă toxicităţi sau proporţii de acumulare importante în organism cît şi efecte negative faţă de stratul de ozon, comparabile cu cele ale produselor fluorocarbonice. În R. F. Germania, a fost, astfel, interzisă producerea tricloretilenei. În industria izocianaţilor se caută, din ce în ce mai mult, căi fără fosgen. În producţia de oxid de propilenă, procedeul Arco (prin acţiunea apei oxigenate asupra propilenei) este în curs de a suplimenta procedeele convenţionale pe bază de clorhidrină. Aceasta din urmă consumă, ea însăşi, din ce în ce mai puţin clor, în măsura în care unităţile cele mai recente care utilizează acest procedeu comportă (mai ales Dow) o reciclare totală a acestui element. Şi în industria hîrtiei, în albirea pastei, clorul este progresiv înlocuit prin tratarea cu clorat şi adesea cu apă oxigenată a cărei utilizare creşte cu 15—17% pe an în acest sector, în America de Nord. Totuşi, evoluţia favorabilă a pieţei policlorurii de vinil, în deosebi în sectorul construcţiilor şi al lucrărilor publice are o oarecare importanţă asupra evoluţiei industriei de clor. Rezistenţa la foc conferită prin atomul de clor şi deosebita comportare la intemperii şi îmbătrînire, contribuie la dezvoltarea acestui material. Dar extinderea într-un singur sector, oricît de dezvoltat, nu poate compensa tendinţele de scădere înregistrate în celelalte sectoare. Pentru sodă, ale cărei utilizări sînt foarte diversificate, perspectivele sînt net mai favorabile. Pieţele sale în chimie (43% din piaţa NaOH) pentru detergenţi (8%), tratarea apei (6%), industria aluminiului (4%), vor continua să crească într-un ritm de 2—3% pe an, în timp ce piaţa în domeniul pastei de hîrtie reprezintă 25% din piaţa de NaOH, în industria petrolieră 6% şi pentru textile 3%. Pentru a ameliora lipsa de sodă care ar putea influenţa această evoluţie a pieţelor, diverşi producători americani (FMC pentru utilizări interne şi Tenneco pentru vînzare la clienţi exteriori) dezvoltă deja procedee de transformare directă a carbonatului de sodiu (în S.U.A. este de origine naturală) în sodă caustică.

În tabelul 1 se prezintă capacităţile de producţie pe plan mondial ale instalaţiilor de sodă caustică în septembrie 1989 şi proiectele în curs.

**Tabelul 1**

CAPACITĂŢILE DE PRODUCŢIE ALE INSTALAŢIILOR DE NaOH PE PLAN MONDIAL, ÎN 1989 (mii t/an)

| Regiunea geografică | Capacitate | Proiecte |
|---|---|---|
| Mondial | 41 214 | +2597 |
| Europa de vest | 10 597 | + 50 |
| America de Nord | 14 230 | +935 |
| America Latină | 1 297 | +343 |
| Africa | 502 | + 36 |
| Orientul Mijlociu şi Golful Arabo-Persic | 647 | + 83 |
| Asia şi Oceania | 8 353 | +941 |
| Europa de Est | 5 588 | +149 |

La mare distanţă de celelalte ţări mari producătoare, Statele Unite au o capacitate de 12 000 mii t/an urmată de R. F. Germania (3 474 mii t), Japonia (3 136 mii t), U.R.S.S. şi R. P. Chineză, ambele cu cîte 3 000 mii t/an.

Informations Chimie, nr. 310, nov. 1989, p. 207.

L. P.

## Securitatea muncii în industria chimică din Franţa

Federaţia Naţională a Industriei Chimice-CGT a ţinut de curînd o conferinţă pentru a menţiona cauzele multiplelor accidente mortale intervenite în industria chimică, în cursul anului 1989, în Franţa. Aceste accidente, (în jur de 19), s-au datorat, în principal, lipsei de personal, agravării condiţiilor de viaţă şi de lucru, insuficienţei creditelor pentru modernizări şi întreţineri ale utilajelor industriale, creşteri pericolului de utilizare a utilajului şi lipsei de instruire în probleme de protecţia muncii. Pentru a justifica afirmaţiile, CGT a menţionat două cifre: între 1980 şi 1988, producţia a crescut cu 28%, iar personalul a scăzut cu 13%. Lipsa, mîinii de lucru a avut drept consecinţă creşterea orelor suplimentare care au produs stres şi oboseală.

Pentru remedierea acestor situaţii, CGT recomandă ca organizaţiile sindicale din toate întreprinderile chimice să acţioneze în vederea funcţionării bune a sectoarelor lor de securitate.

Informations Chimie, nr. 310, nov. 1989, p. 141.

L. P.

# tehnico-științifice

## Controlul emisiunilor de praf și fum de la instalațiile de îngrășăminte chimice

Poluarea aerului, întîlnită frecvent în industria îngrășămintelor chimice, sub formă de emisiuni de particule și emisiuni gazoase (oxizi de azot și oxizi de sulf), a constituit o problemă importantă în țările industrializate din anii '50. Particulele fine de praf se formează cînd se sparg particulele solide mari prin impact, mărunțire sau frecare în timpul manipulării obișnuite. Acestea sînt antrenate ușor în aer sau în fluxurile de gaze de evacuare sau se depun repede din aerul fără curenți.

Fumul, pe de altă parte, este compus din particule ultrafine (sub 1 micron), formate prin procesul de sublimare. Datorită finețiii acestora, pot rămîne sub formă de aerosol, pe perioade lungi de timp, chiar și în aer fără curenți și sînt deosebit de greu de înlăturat. În fabricarea îngrășămintelor cu fosfor se utilizează roca fosfatică. Praful începe să fie generat încă de la transportul și măcinarea acesteia. Pentru prelucrare prin acidulare, fie pentru producerea superfosfatului, fie a acidului fosforic, roca este folosită sub formă de pulbere fină. În plus, acidularea generează diverși compuși cu fluor din impuritățile existente în rocă.

Producerea de îngrășăminte complexe NPK din acid fosforic, superfosfat sau fosfat de amoniu, implică adesea combinarea unor materii prime incluzînd clorura de potasiu, cu azot și/sau soluții de fosfat. Se pot produce astfel, în final, emisiuni substanțiale de fum alb de clorură de amoniu.

Granulatoarele generează praf, în special cînd se mărește producția de ingrediente uscate. În sistemele de granulare pe bază de azotat de amoniu, apare și problema producerii de aerosoli.

Operațiunile de acoperire a granulelor pentru a le face mai rezistente la depozitare și transport pot duce la formarea de praf, în funcție de natura materialelor de acoperire utilizate.

Procesele de fabricație care implică peletizarea, duc, de asemenea, la emisiuni de particule.

Sistemele de amestecare în vrac duc, de asemenea, la formarea prafului.

Preocupările tot mai mari privind efectul asupra mediului înconjurător al emisiunilor externe de nori poluanți ai aerului, vizibili și invizibili, interzic deversarea necontrolată a unor asemenea fluxuri reziduale. În majoritatea țărilor industrializate, reglementările referitoare la poluarea aerului au devenit și mai stringente, iar nivelele de deversare sînt scăzute dacă există o metodă practică de control. De asemenea, există reglementări și pentru nivelul de noxe permis la locul de muncă. De exemplu, în S.U.A., legea privind protecția muncii și a sănătății stabilește limitele admisibile de expunere pentru muncitori și acestea se referă la praf și alte particule existente în instalațiile de îngrășăminte, cum ar fi particule din rocă fosfatică (fluor, mangan, oxid de zinc și alte chimicale). În majoritatea cazurilor, aceste limite se situează în domeniul 1—20 mg/m³, în funcție de toxicitatea produsului individual. În mod obișnuit, mediile de fabrică, rezonabil de curate, pot prezenta nivele de expunere în domeniul 10—100 mg/m³. În general, praful industrial are dimensiuni între circa 0,01 microni (fumul) pînă la circa 1 000 microni (cenușă, praf). Praful de ciment și cel de rocă fosfatică măcinată la dimensiunea de 100—200 mesh se situează în domeniul de 100 microni, în timp ce fumul de clorură de amoniu și emisiunile de la turnul de peletizare pot fi de un micron sau chiar mai puțin.

Într-o industrie care produce cantități mari de produse în vrac, cu valoare scăzută, problema este să se ia măsuri de control eficiente dar relativ ieftine.

Emisiunile de la majoritatea operațiunilor cu îngrășăminte, au încărcarea cu praf în domeniul 5—50 g/m³, la limita superioară situîndu-se cele pe bază de uscătoare rotative și răcitoare. Răcitoarele cu strat fluidizat au, în general, încărcări cu praf de evacuare de circa 10 g/m³. În cursul testelor efectuate la Tennessee Valley Authority în 1975, nivelele măsurate de praf necontrolat din aerul înconjurător au fost de 2 000—2 500 mg/m³ la scara rulantă, care ridică materiile prime, 700—750 mg/m³ la descărcarea sitei spre banda transportoare de recirculare și 120—175 mg/m³ la intrarea în instalația de granulare.

Instalarea unui taler staționar la gura granulatorului și a unor etanșeizări ale cicloanelor, au dus la îmbunătățiri substanțiale, ca și utilizarea unor pulverizatoare depresante de praf pe benzile transportoare care transportă materiale foarte prăfoase. Ca depresante de praf s-au utilizat, cu efecte bune, pulverizări cu apă, ulei sau soluții de azotați sau fosfați, atît în sistemele de bandă transportoare, cît și chiar, în bucla de granulare.

Utilajele de control ale prafului pot fi clasificate în sisteme uscate și sisteme umede. Sistemele uscate includ colectoare uscate, cicloane uscate și filtre din țesături, inclusiv filtre-saci. Sistemele umede includ scrubere umede, cicloane umede și dispozitive venturi. Cicloanele sînt mai eficiente la îndepărtarea particulelor mari decît ale celor mici și își pierd eficacitatea la particule cu dimensiuni mult sub 20 microni. Unele cicloane sînt eficiente pînă la particule mici de 10 microni dar, în acest caz, crește considerabil consumul de energie.

Scruberele umede prezintă avantajul că îndepărtează gazele și particulele din fluxurile gazoase, de aceea au fost adaptate pe scară largă ca dispozitive de control al efluenților în instalațiile de îngrășăminte. Sînt utile la îndepărtarea particulelor fine și au, adesea, o eficiență de peste 95%. Din acest motiv, s-au utilizat scrubere umede de diferite tipuri la tratarea emisiunilor de la cicloane. În acest mod, se realizează un control relativ ridicat al prafului.

Principalul dezavantaj al sistemelor de epurare umedă constă în faptul că ele răcesc și umezesc fluxul de gaz, fapt care, în multe cazuri complică problema descărcării în atmosferă. Mai mult, în sistemele în care se utilizează materiale insolubile, de exemplu ca materiale de umplere la formulările NPK, scruberele umede se pot colmata.

Cînd există particule fine, sînt eficiente adesea filtrele din țesături. Ochiurile sitei lasă să treacă aerul fără scăderea presiunii dar captează particulele de praf în fibre. Deși sînt foarte eficiente (peste 99%) la îndepărtarea particulelor de 0,5—2 microni, acestea nu pot fi utilizate în condiții de umezeală sau la temperaturi înalte (peste 250°C).

Într-o instalație convențională de îngrășăminte, se utilizează o combinație de mai multe sisteme. În practica actuală, se folosește utilizarea cicloanelor uscate la ieșirea din uscătoare și răcitoare, urmate de alte dispozitive, ca scrubere umede filtre-saci pentru înlăturarea particulelor mai fine. Precipitatoarele electrostatice, deși sînt eficiente la îndepărtarea particulelor foarte fine, nu se utilizează în mod curent, în fabricile de îngrășăminte, din cauza prețului lor ridicat. Pe lîngă tratarea specifică a fluxurilor individuale, se utilizează pe scară largă și sisteme centrale de desprăfuire. Ventilatoarele de energie redusă amplasate în principalele puncte de generare de praf, facilitează aspirarea și transportul aerului încărcat cu praf prin conductă pînă la punctul central de tratare (în cicloane și scrubere). Pentru a fi practice, asemenea sisteme ar trebui să mențină fluxurile de aer individuale cît mai mici posibil, altfel volumul total de aer tratat central poate deveni prea mare, creîndu-se probleme de blocare în rețeaua de conducte și colmatare în scruberele umede, în special cînd praful conține materiale insolubile. De aceea, un mare producător din Marea Britanie a abandonat recent o asemenea operațiune centrală de desprăfuire în favoarea unui număr de sisteme separate de filtre-saci în diferite etape ale fluxului tehnologic. Respectiva instalație de NPK granule este pe bază de azotat de amoniu, un material foarte higroscopic și filtrele din țesătură au fost utilizate cu succes la emisiunile de la granulare și de la uscător, care conțin gaze fierbinți și umezeală.

*Dezvoltări recente*

Industria îngrășămintelor continuă să fie în centrul atenției ca sursă de poluare a mediului înconjurător. De aceea, se urmărește dezvoltarea sistemelor capabile să reducă emisiunile la nivele care respectă cele mai severe reglementări, prin realizarea unui randament superior de îndepărtare și, în același timp, cu un utilaj relativ ieftin. Astfel, firma AAF Ltd din Northumberland, Marea Britanie, a adus inovații importante în sistemele cu filtru de țesături. Pînă acum, utilizarea lor a fost limitată, în special, la operațiuni la temperaturi joase, cu fluxuri gazoase încărcate cu praf uscat și necorosiv. Firma a dezvoltat o gamă de filtre care pot fi utilizate într-o varietate de medii la fabricarea îngrășămintelor, inclusiv în condiții de temperatură înaltă și coroziune. Sînt utilizate țesături de polipropilenă modificată folosite pînă la 90°C, iar fibrele acrilice se pot utiliza la temperaturi și mai înalte iar polimerii fluorurați conferă rezistență la acizi la temperaturi înalte. Materialele utilizate drept suport necesită acoperiri pentru a preveni coroziunea. Aceste filtre necesită întreținere redusă și nu răcesc mult fluxurile de aer pe care le tratează. Ca răspuns la noua legislație, firma Stamicarbon BV, Geleen, Olanda, a dezvoltat, în ultimii ani, un dispozitiv simplu și ieftin, cu randament de 99%, care se poate utiliza atît în sistemele cu turn de peletizare, cît și la emisiunile de la uscătoarele rotative și la alte puncte de solicitare mare. O trăsătură particulară a dispozitivului constă în faptul că s-a suprimat în mod eficient reantrenarea soluției de spălare în fluxul gazos prin încorporarea unui separator de picături de ceață, irigat.

Astfel, există la dispoziția industriei de îngrășăminte, tehnologii competente de control al prafului, care sînt în conformitate cu reglementările în vigoare.

Fertilizer International, nr. 282, febr. 1990, p. 46.

L. P

## Procedeu electrochimic de obținere a pentoxidului de azot

ICI Chemical & Polymers și RARDE (Royal Armaments Research & Development Establishment) a brevetat un nou procedeu electrochimic de producere a $N_2O_5$.

Instalația la scară industrială utilizează tehnologia cu membrană FM 21 a firmei ICI.

Mult timp considerat ca o curiozitate de laborator, $N_2O_5$ prezintă avantajul de a fi agent nitrant „propriu" prin excelență, mai pur și mai specific decît amestecul clasic acid azotic/acid sulfuric. Reacția de nitrare cu $N_2O_5$ are ca singur subprodus, acidul azotic care poate fi direct reciclat.

În acest procedeu, acidul azotic concentrat este deshidratat electrochimic în prezență de $N_2O_4$ într-o soluție de pentoxid de azot ($N_2O_5$) în acid azotic.

Informations Chimie, nr. 310, nov. 1989, p. 175

L. P

## Tendințele schimbărilor în utilizarea microorganismelor în agricultură, în Europa de vest

Conform unui raport al firmei Frost Sullivan Inc., consumul de microorganisme în agricultură se prevede să crească de trei ori în Europa de vest, în următorii 3—4 ani. În anul 1989, valoarea vînzărilor a fost de aproximativ 32,9 mil. $ și se prevede să ajungă la 93,7 mil. $ pînă în 1994.

Fermentarea furajelor este mult folosită în asigurarea hranei animalelor, iar bacteriile lactice conțin chimicalele necesare fabricării furajelor. În Europa de vest, aditivii microbieni au reprezentat 26% din producția totală a anului 1989, iar pînă în 1993 se prevede să participe cu 44% din total. Firma menționată prevede că ingineria genetică va putea furniza eventual bacteriile specifice pentru fermentarea furajelor. Inoculanții solului se prevede să constituie un alt domeniu cu bune perspective. Aceștia sînt bacterii care captează azotul, reducînd necesarul de îngrășăminte cu azot și sînt mult utilizați de fermierii care cultivă soia, din Franța și Italia. Utilizarea acestora a devenit din ce în ce mai răspîndită în Spania și Portugalia. Vînzările de inoculanți pentru sol în Europa de vest se prevăd să crească la 13 mil.$ în perioada prognozată. Totuși, unele segmente de piață se prevăd să rămînă reduse după 1993. Se menționează că actualele pesticide microbiene sînt mai specifice decît unele pesticide chimice, însă sînt mult mai scumpe. De aceea, se prevede ca utilizarea acestora să fie limitată, în principal, în zone cu păduri, în ferme și pe terenurile de pe lîngă casă.

Fertilizer International, nr. 282, febr. 1990, p. 55.

L. P.

## Utilizarea peletelor de carbonat de calciu acoperite cu șelac ca inhibitori de nitrifiere

Cercetătorii din US Department of Agriculture au studiat posibilitatea acoperirii peletelor de carbonat de calciu cu șelac în scopul reducerii reziduurilor de îngrășăminte chimice și micșorării riscului poluării apelor freatice. Firma estimează că 10—14% din îngrășămintele cu azot pe care fermierii le administrează culturilor se pierd în aer sau sînt transportate de apă, de sub rădăcina plantei. Aceste pierderi pot ajunge la un total de peste 2 mil. t/an. Acest proces de nitrifiere poate fi întîrziat folosind pelete de carbonat de calciu acoperite cu șelac. Nitrifierea permite ca microorganismele din sol să transforme radicalul amoniu în azotul care poate fi folosit de plantă. Totuși, dacă acest proces se desfășoară mai repede decît poate planta să consume azotatul, se vor produce pierderi, prin levigare și transformări ale unei părți din azotat în oxid nitros gazos. Peletele de carbonat de calciu acoperite cu șelac vor reacționa lent (2—3 săptămîni) cu umiditatea din sol, producînd acetilenă gazoasă, care inhibă nitrifierea.

Comparativ cu alți inhibitori de nitrifiere, carbonatul de calciu acoperit cu șelac poate acționa efectiv în cîmpurile inundate și în soluri cu conținut înalt în substanțe organice. Pentru a fi economică această metodă, studiile preliminare sugerează o rată de aplicare de 24,2 kg/ha, al cărei cost a fost estimat la aproximativ 10% din valoarea îngrășămintelor. În urma acestor cercetări, următoarea fază pe care firma USDA o are în vedere va fi cointeresarea principalilor producători de îngrășăminte în formularea și utilizarea acestor pelete acoperite cu șelac. Această metodă nu are numai avantajul că reduce deșeurile de azot și poluarea apelor freatice ci, de asemenea, este posibil avantajul producerii unui strat de ozon datorită reducerii emisiunii de oxizi nitroși. Se fac cercetări în continuare.

Fertilizer International, nr. 282, febr. 1990, p. 55.

L. P.

## Perfecționări ale procedeelor de obținere a etilenglicolilor

Fluxul tehnologic al procedeului este reprezentat prin una din diversele scheme posibile. Firma care oferă licența este Scientific Design Co. Materiile prime, pentru o instalație de glicol independentă, sînt oxidul de etilenă și apa. Acestea sînt amestecate cu apa recirculată și pompate de la rezervorul de alimentare la reactorul de hidratare după ce au fost preîncălzite cu apă (abur) fierbinte recirculată. Cînd instalația de glicol face parte din instalația combinată oxid de etilenă/glicol este eficient ca aceasta să fie alimentată cu un flux de purjare de la instalația de oxid de etilenă. Deoarece acest flux poate afecta calitatea produsului, este necesară o tratare suplimentară specifică. Procedeul Scientific Design este de preferat deoarece simplifică procedeul din instalațiile de oxid de etilenă/glicol, prin alimentarea soluției apoase brute de oxid din secția de reacție a oxidului de etilenă, direct la secția de reacție a glicolului, omițînd treapta obișnuită de reacție a oxidului. În reactorul de glicol, este stabilit suficient timp de ședere pentru a reacționa (necatalitic) tot oxidul de etilenă. În timpul reacției, presiunea este controlată la un nivel care limitează sau anulează evaporarea oxidului de etilenă din soluția apoasă.

Amestecul de glicol-apă din reactor este alimentat la prima treaptă a evaporatorului cu mai multe trepte, fiind vaporizat prin folosirea aburului la presiune înaltă. Următoarele două trepte ale evaporatorului funcționează la presiune joasă, iar ultima treaptă, sub vid. Apa evaporată este recuperată drept condensat și recirculată înapoi în rezervorul de omogenizare a materiei prime pentru obținerea glicolului sau la secția de obținere a oxidului de etilenă în instalațiile combinate oxid/glicol. Soluția concentrată de glicol brut de la treapta finală de evaporare este apoi curățată de apa rămasă și de fracțiunile ușoare în coloana de fracțiuni

uşoare. Amestecul de glicoli fără apă este apoi fracţionat într-o serie de turnuri de distilare în vid pentru a produce monoetilenglicol purificat şi subprodusele dietilenglicol şi trietilenglicol. Calitatea glicolului produs în aceste instalaţi introduce un nou standard în industrie. Pe plan mondial sînt 48 de instalaţii care utilizează acest procedeu, în 23 de ţări, fiind în stare de funcţionare sau în stadiu final de proiectare.

Hydrocarbon Processing, nr. 11, nov. 1989. p. 102

L. P

## Progrese în domeniul microelementelor

Necesitatea unui îngrăşămînt nutritiv total a devenit imperativă şi industria de îngrăşăminte a răspuns în consecinţă. Aplicarea unor cantităţi mai mari de îngrăşăminte a dus la randamente mai mari, dar la o epuizare mai mare a elementelor nutritive din sol. Pe măsură ce companiile de îngrăşăminte au produs compuşi cu concentraţie înaltă de substanţă activă, s-au diminuat microelementele nutritive din produs şi au început să apară deficienţe ale acestora.

Timp de mulţi ani, îngrăşămintele conţinînd microelemente erau considerate drept îngrăşăminte de calitate superioară. Adaosurile de microelemente erau practicate neraţional însă, fie se introduceau cantităţi prea mari, fie prea mici. Amestecarea în vrac a îngrăşămintelor a permis satisfacerea cerinţelor reale ale plantelor la fiecare fermă şi teren cultivat în mod individual. Acest concept a dus la o nouă abordare a fertilizării cu microelemente şi, respectiv, la apariţia industriei moderne de microelemente. Din 1972, firma Frit Industries a oferit pe piaţa mondială o gamă completă de microelemente. Această firmă realizează peste 100 de produse diferite pentru a satisface cererea individuală a clienţilor, reprezentînd principalul producător de microelemente. Avînd cinci instalaţii în Statele Unite, una în Brazilia şi peste 25 de depozite în întreaga lume, firma Frit Industries poate oferi serviciile sale pe plan mondial. Produsele acestei firme au fost dezvoltate pentru diverse zone agricole ale lumii, pentru a satisface nevoile specifice ale fiecărei zone. Printre acestea, pot fi menţionate: combinaţii oxi-sulfat de zinc, cupru, fier, mangan şi bor, precum şi chelaţi, sulfaţi, oxizi şi produse cu eliberare înceată. Formele sînt la fel de variate ca şi sursele: pulbere pentru amoniacare, granule pentru amestecarea în vrac, lichidă pentru îngrăşămintele fluide, cu eliberare înceată pentru horticultură şi cu solubilitate instantanee pentru amestecarea la utilizare la fermă.

Pe măsură ce piaţa mondială de îngrăşăminte a început să se schimbe în deceniul '70, a devenit clar că sînt necesare formulări cu microelemente, economice şi viabile pentru agricultură, pentru a ajuta menţinerea cheltuielilor de producţie la un nivel scăzut şi randamente nalte.

Partea de sulfat a oxi-sulfaţilor oferă o fracţiune uşor solubilă pentru prelucrarea imediată de către plantă. Partea de oxid serveşte apoi drept materie primă reziduală, devenind disponibilă pe parcursul sezonului de creştere. Intrucît oxidul este mai puţin reactiv decît sulfatul poate fi legat în sol prin materiile organice sau prin alte mecanisme de fixare în sol. Tendinţa pe pieţele actuale de îngrăşăminte este spre utilizarea unor produse NPK de concentraţie înaltă întrucît agricultorii caută să utilizeze cantităţi mai mici per hectar cu costuri mai scăzute. În consecinţă, microelementele se pierd, adesea, în amestec. Firma Frit Industries, recent, a dezvoltat o linie de microelemente de concentraţie scăzută compuse din: oxi-sulfat de zinc 20%, sulfat de zinc 25%, bor 10% şi oxi-sulfat de cupru 20%. Acest material este eficient din punct de vedere agricol şi al costului. Totodată, acestea asigură o amestecare şi o distribuire mai bună în îngrăşămîntul complex utilizat.

Cînd spaţiul constituie o problemă, produsele de concentraţie înaltă (ca de exemplu: zinc 36%, mangan 42% şi fier 50%), asigură un material final de calitate, amestecîndu-se uniform cu îngrăşămîntul NPK.

Preocupările tot mai intense în ceea ce priveşte protecţia mediului înconjurător, au dat naştere la unele întrebări referitoare la aplicarea îngrăşămintelor. Legat de aceste probleme, firma Frit oferă o linie completă de îngrăşăminte şi microelemente de cea mai înaltă calitate, solubile în apă. Produsele, care se vînd sub denumirea comercială PROSOL, sînt destinate utilizării în sere, în îngrăşămintele lichide sau în sistemele de îngrăşăminte foliare. Solubilitatea instantanee a acestora permite utilizarea uşoară, la faţa locului, fără containere voluminoase utilizate la transport.

Prin combinarea celor mai recente tehnologii, informaţii privind cercetarea şi informaţii de la consumatori, firma Frit continuă să înregistreze progrese în ceea ce priveşte stabilirea unei reţele globale de producere şi distribuire pentru a satisface nevoile agriculturii mondiale.

Fertilizer International, nr. 282, febr. 1990, p. 34.

L. P.

## Utilizarea ureei în îngrăşăminte NPK

Cu toate efectele nedorite asupra procesului de granulare a îngrăşămintelor NPK (în special în secţia de uscare) şi asupra proprietăţilor de manipulare şi depozitare, ideia de utilizare a ureei în formularea îngrăşămintelor NPK granulate şi amestecate este atractivă, ţinînd seamă de predominarea pe scară mondială a ureei ca purtător de azot. S-au făcut cercetări largi pentru determinarea limitelor practice privind utilizarea în acest scop a ureei şi s-au investigat proprietăţile higroscopice şi de depozitare a patru din cele mai populare calităţi de îngrăşăminte utilizate în S.U.A., formulate din diferite ingrediente, atît în formă granulată, cît şi în formă amestecată. S-au cercetat umiditatea critică relativă pentru o serie de amestecuri de îngrăşăminte şi restricţiile de prelucrare ce trebuie respectate atunci cînd se utilizează ureea la producerea îngrăşămintelor NPK granulate.

Phosphorus and Potassium, nr. 166, mar.-apr. 1990, p. 25.

L. B.

## Noi antispumante

Societatea Exxon Chemical a introdus o nouă gamă de produse antispumante pe bază de derivaţi de alcooli graşi, denumită Vammarï pusă la punct special pentru industria de hîrtie. În comparaţie cu etilen-*bis*-sterancida, produsele Vammar PA permit să se evite formarea de spumă în condiţii foarte variate. Produsul Vammar D10 are avantaje importante, în comparaţie cu uleiurile universale obţinute. El are o mare biodegradabilitate, o toxicitate minimă şi posedă proprietăţi excelente intrinsece antispumante, chiar la temperaturi ridicate. Cu toate că această gamă de produse a fost pusă la punct pentru a fi utilizată în industria de hîrtie, societatea a făcut încercări şi în alte domenii şi s-au observat posibilităţi interesante pentru vopsele, adezivi, detergenţi industriali alcalini şi ca suport în formularea fluidelor de tăiere, pentru industria metalurgică.

nformations Chimie, nr. 306, iun. 1989, p. 77.

L. B.

## Polimeri speciali termostabili

Societatea mixtă CNRS/IFP „Polymere Specialux Termostables" are ca obiectiv punerea la punct a unor materiale plastice care să poată rezista cîteva minute la 600°C, cîteva ore la 400°C, peste 1000 h la 300°C şi peste 30 000 h la 200°C. Acestea sînt, în special, poliimidele, polibenzimidazoli, utilizaţi pentru aplicaţiile lor structurale (matrice de compozite, adezivi), polibenzimidazoloni şi poliimide, destinate tehnologiilor de separare (membrane), poliamidimide (vopsele izolante), polichinoxaline, PPS (electronică) şi alte produse cu proprietăţi importante. Societatea a asigurat cercetările fundamentale în domeniul materialelor organice termostabile competitive la nivel internaţional. Cercetările se referă la noi macromolecule, avînd o mare stabilitate termică, cu proprietăţi dielectrice utilizate într-o gamă mare de temperaturi; la sinteze de noi răşini pentru compozite cu fibre de carbon; la studii privind mecanismul de polimerizare în soluţie şi în stare solidă şi la determinarea legilor de comportament al acestor materiale liniare noi, reticulate sau multifazate. Aceste materiale se pot utiliza în electronică (fabricarea circuitelor şi asamblarea lor), în electrotehnică (izolanţi pentru conductori) şi în industria aerospaţială (spume izolante, compozite şi adezivi structurali pentru navete spaţiale).

Informations Chimie, nr. 306, iun. 1989, p. 79.

L. B.

## Pirolochinolinchinona: o nouă vitamină?

O echipă de cercetători de la Universitatea din California au constatat că metaxinul sau pirolochinolinchinona are un rol esenţial drept cofactor al funcţionării numeroaselor enzime vegetale şi animale de tipul oxidoreductazelor.
Un studiu efectuat pe şoareci a arătat că o carenţă în pirolochinolinchinonă se traduce printr-o fragilitate cutanată, o uşoară alopecie şi s-au constatat mai multe cazuri de decese prin rupturi de anevrism a aortei şi hemoragii abdominale. Fragilitatea cutanată, principala caracteristică a acestei carenţe, se datoreşte unei maturări anormale şi unui defect de reticulare a colagenului. Prezenţa pirolochinolinchinonei în foarte multe alimente şi necesarul foarte scăzut au făcut ca pînă în prezent să nu se identifice dar efectul acestui produs, care poate fi considerat un nou tip de vitamină. Pirolochinolinchinona poate juca un rol important, în special, în mecanismul de cicatrizare.

Informations Chimie, nr. 309, oct. 1989, p. 108.
L. B.

## Electrosinteza amoniacului lichid

Procedeul cu anod solubil, care suprimă separatorul dintre comportamentele anodic şi catodic în timpul electroreducerilor, a fost extins la reducerile electrochimice în amoniac lichid. Acest lucru a fost studiat în Franţa şi s-a arătat că este posibil să se obţină reduceri printr-un procedeu electrochimic în amoniac lichid. În comparaţie cu procedeul chimic obişnuit, acest procedeu evită utilizarea metalelor alcaline, periculoase de manipulat şi nerentabile, permiţînd în acelaşi timp o funcţionare continuă. Noul procedeu electrochimic utilizează un anod solubil din magneziu, care permite să se lucreze într-o celulă cu un singur compartiment, ceea ce evită problemele separatoarelor celulelor cu două compartimente. În prezent se studiază posibilitatea de a produce 3 kg într-o şarjă de produse organice fine sau de produse de interes farmaceutic într-un minipilot, care conţine 20 l amoniac lichid. Conductivitatea mediului este asigurată de un electrolit economic (clorura de sodiu). Rezistenţa celulei este slabă şi permite densităţi de curent ridicate (10 A/dm²), sub o tensiune slabă (sub 10 V). Procedeul permite să se lucreze la temperatura ambiantă, sub o presiune moderată în jur de 10 bari.

Informations Chimie, nr. 305, mai 1989, p. 100.
L. B.

## Un nou solvent de uscare

Noul solvent de uscare „Arklone" AMD, pe bază de CFC 113, elimină toate urmele de apă, fără a lăsa pete. El se poate utiliza în toate echipamentele tradiţionale aşa-numite de uscare prin deplasare. Un singur solvent care conţine aditivi speciali este necesar la încărcare. Agenţii activi sînt concentraţi prin distilare în prima cuvă şi apoi, după trecerea prin decantor, sînt reciclaţi cu ajutorul unei pompe. Piesele sînt apoi spălate în cuvele neuscătoare alimentate cu distilat pur, care corespunde la Arklone AM (compoziţie azeotropică CFC 113-Etanol-acetat de metil). Partea polară a acestei compoziţii asigură o spălare mai bună şi o suplete mult mai mare faţă de contaminanţi.
Experienţele au dovedit, de asemenea, un consum mai mic în raport cu solvenţii puri tradiţionali utilizaţi în partea de spălare. Procesul este compatibil cu materialele plastice şi metalele uşoare şi se poate utiliza după toate tratamentele apoase de spălare sau de galvanoplastie (industrie electronică, optică, materiale plastice după depunere electrolitică etc.).

Informations Chimie, nr. 305, mai, 1989, p. 103
L. B

## Fibre celulozice pentru armarea cimenturilor

Introducerea de fibre celulozice în cimenturi şi betoane a fost pusă la punct pentru a ameliora lipsa de rezistenţă şi fragilitate a acestor produse, utilizate fără armături metalice (nearmate).

Un laborator din Bordeaux a testat mai multe tipuri de fibre în vederea înlocuirii fibrelor de azbest, utilizate în prezent şi pentru a ameliora forţa elastică şi compartimentul sub contracţie al cimenturilor şi betoanelor. S-a pus la punct un pilot de laborator care permite să se fabrice materiale de construcţie din plăci de ipsos sau de ciment armate într-o formă uniformă sau stratificate cu fibre celulozice de diferite naturi.

Informations Chimie nr. 311, dec. 1989, p. 102.
L. B.

## Ionul metilenfosfoniu

Un grup de cercetători de la CNRS, Toulouse, au descris, pentru prima oară, un ion metilenfosfoniu — un specimen chimic în care un atom de fosfor cu o singură sarcină pozitivă este dublu legat de un atom de carbon şi simplu legat la doi alţi atomi. Aceşti ioni sînt foarte interesanţi, la fel ca specimenele izoelectrice ale olefinelor. Utilizările potenţiale sînt numeroase: în domeniul lichidelor ionice, în optica neliniară şi pentru a rezolva problemele de cristalizare.

Informations Chimie, nr. 311, dec. 1989, p. 101
L. B.

## Fibre carbon dopate cu cloruri metalice

Înserarea diferiţilor atomi sau molecule între planurile reţelei cristaline a grafitului produce o creştere importantă a conductivităţii sale electrice. Realizînd această inserţie în fibrele de carbon, se pot obţine fire conducătoare îmbinînd uşurinţa carbonului cu proprietăţile mecanice excelente ale fibrelor denumite cu „modul înalt". Laboratorul Centrului de Cercetări „Paul Pascal" din Talence a studiat inserţia unui mare număr de cloruri metalice în diferite straturi de fibre carbon. Rezultatele bune obţinute permit să se prevadă utilizarea de astfel de fibre în sateliţi geostaţionari, pentru recuperarea energiei solare.

Informations Chimie, nr. 311, dec. 1989, p. 102
L. B.

# cooperare-dezvoltare

În Quebec, Canada, a intrat în funcţiune o nouă instalaţie pentru producerea acidului sulfric care a costat 125 mil. dolari. Ea are o capacitate de 350 000 t/an şi va reduce emisiile de $SO_2$ de la topitoria de cupru din Rouyn — Noranda.

Sulphur, nr. 207, mar.-apr. 1990. p. 19.
L. B.

Societatea Nu-West Industries din Colorado a anunţat intenţia de a investi pînă la 45 mil. dolari pentru a construi o nouă instalaţie de producere a acidului sulfuric la Complexul de îngrăşăminte fosfatice din Couda, Idaho. Noua instalaţie va produce 2 250 t/zi $H_2SO_4$ şi va intra în funcţiune în anul 1992.

Sulphur, nr. 207, mar.-apr. 1990. p. 19.
L.B.

Societatea Lucky Hoechst Corp, va construi la Jeochou o instalaţie pentru producerea polietilenei de joasă presiune, care va avea o capacitate de 120 000 t/an. Ea va intra în funcţiune în anul 1991 şi va utiliza procedeul Hoechst.

Europa Chemie, nr. 14, apr. 1990, p. 10.
L. B.

Capacitatea de producere a acidului tereftalic a societăţii Amoco Chemical, în Belgia, se va tripla. Ea va trece de la 140 000 la 390 000 t/an şi noua capacitate va intra în producţie în anul 1991.

Informations Chimie, nr. 306, iun. 1989, p. 69.
L.B.

# documentare

## CHIMIE FIZICĂ

**Polarizarea dielectrică şi interacţiunea moleculară.** Polarizarea moleculară aparentă la diluţie infinită a acrilonitrilului în amestecuri la raport constant de stiren, benzen şi etoxibutenă în ciclohexan permite evaluarea constantelor de echilibru ale procesului de asociaţie între acid şi bază şi, de asemenea, momentele diploare ale complecşilor care se formează. Orientarea moleculelor de bază cu referire la moleculele de acrilonitril în ciclohexan pare să fie dominată de forţe dipol-dipol, rezultatele fiind în general în acord cu conceptul de interacţiune dipol.

SAAD, G. R., NAOUM, M. M., RIZK, H. A., CAN. J. Chem., **68**, nr. 3, mart. 1990, p. 480.

**Studii termodinamice statistice asupra unor lichide organice polare.** Autorii au publicat recent un studiu cu privire la calcule termodinamice statistice pentru lichide organice nepolare pe baza unui model de lichid considerat a fi format dintr-un ansamblu de sfere tari imersat într-un potenţial de fond rezultat din forţe de atracţie între molecule care se rotesc. În prezentul studiu a fost efectuată computarea funcţiilor termodinamice statistice pentru opt compuşi organici polari (acetonă, 2-butanonă, dimetilsulfoxid, clorbenzen, brombenzen, benzonitril, nitrobenzen şi anilină) în vederea elucidării aplicabilităţii modelului de lichid şi obţinerii de noi cunoştinţe în cazul lichidelor organice polare. Rezultatele obţinute au arătat că teoria este aplicabilă la patru lichide organice polare, şi anume: acetonă, 2-butanonă, dimetilsulfoxid şi nitrobenzen. La celelalte patru lichide organice polare — clorbenzen, brombenzen, benzonitril şi anilină — s-au constatat neconcordanţe între datele calculate şi cele stabilite experimental, neconcordanţe atribuite unor restricţii la rotaţia liberă a moleculelor în aceste lichide; şi modul vibraţional intermolecular are un rol în acest din urmă caz.

KAWAI, S. şi ARAKAWA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **63**, nr. 4, apr. 1990, p. 976.

E.B

**Solubilitatea gazelor nepolare în 2,6-dimetilciclohexanonă.** Operînd la temperaturi în domeniul 273, 15—303, 15 K şi la o presiune parţială de gaz de 101,33 kPa, s-au măsurat solubilităţile He, Ne, Ar, Cr, Xe, $H_2$, $D_2$, $N_2$, $CH_4$, $C_2H_4$, $C_2H_6$, $CF_4$, $SF_4$ şi $CO_2$ în 2,6-dimetilciclohexanonă. Sînt prezentate modificările de energie standard Gibbs, entropie şi entalpie ale procesului la 298,15 K. S-au comparat rezultatele obţinute atît pentru solubilităţi cît şi pentru funcţii termodinamice cu cele raportate anterior pentru ciclohexanonă şi 2-metilciclohexanonă. S-a făcut apel la teoria particulei scalare pentru a determina parametrii efectivi Lennard-Jones şi, plecînd de la aceştia, valorile care permit evaluările solubilităţilor gazelor studiate în aceşti solvenţi.

GALLARDO, M. A., LOPEZ, M., VRIETA, J. S. şi LOSA, C. G., Can. J. Chem., **68**, nr. 3, mart. 1990, p. 435.

T.S.

**Viscozitatea şi densitatea soluţiilor de acid dicloracetic în etanol şi nitrobenzen şi în amestecurile lor la diferite temperaturi.** Sînt raportate viscozităţile şi densităţile pentru acidul dicloracetic în etanol, nitrobenzen şi amestecul etanol-nitrobenzen la 25, 30, 35, 40°C. Datele au fost utilizate la calcularea coeficienţilor de viscozitate B utilizînd ecuaţiile Jones-Dob, Breslau-Miller şi Vand. Volumele molare aparente au fost obţinute din măsurători de densitate. Rezultatele arată că acidul dicloracetic poate fi aproximat ca entitate sferică în amestecuri etanol-nitrobenzen şi acţionează ca promotor de structură.

NIKAM, P. S. şi HIRAY, A. R., J. Indian. Chem. Soc., **66**, nr. 12, dec. 1989, p. 883.

T. S.

**Influenţa simultană a solvenţilor organici şi a unor săruri asupra reacţiei iod-peroxodisulfat.** În scopul de a verifica ipoteza unei aditivităţi în efectul de solvent s-au măsurat vitezele de reacţie ale ionilor peroxodisulfaţi şi iod, în mai multe amestecuri sare-apă — solvenţi organici. Rezultatele sînt în acord cu ipoteza lui Symon privind influenţa sărurilor şi solvenţilor organici asupra echilibrului între apă şi grupările OH libere şi perechile de electroni liberi.

BALON, M. şi CARMONA, C., Can. J. Chem., **68**, nr. 3, mart. 1990, p. 480.

T. S.

**Extracţia etanolului din soluţii apoase cu agenţi de extracţie fenolici.** S-a investigat extracţia etanolului din soluţii apoase diluate, cu ajutorul solvenţilor constînd din derivaţi fenolici şi diferiţi diluanţi, la temperatură de 25°C. S-au determinat constantele de repartiţie *D* pentru extracţia cu *m*-crezol la 0 şi 50°C. Introducerea unor grupe funcţionale în fenolii încercaţi are un efect nesemnificativ asupra capacităţii de extracţie a solventului la o anumită concentraţie a agentului de extracţie. În comparaţie cu toluenul, utilizarea cloroformului ca diluant măreşte constanta de repartiţie, în timp ce utilizarea acetatului de *n*-butil defavorizează extracţia etanolului. La ridicarea temperaturii, constanta de repartiţie de asemenea creşte uşor în favoarea etanolului. Analiza rezultatelor pe baza legii acţiunii maselor pledează în favoarea formării unui complex etanol-crezoli în raport stoichiometric 1:1. S-a calculat entalpia eterogenă de complexare pentru toluen şi cloroform.

ARENSOM, D. R., KERTES, A. S. şi KING, C. J., Ind. Eng. Chem. Res., **29**, nr. 4, apr. 1990, p. 607.

I. A.

**Rolul concentraţiei acidului asupra proprietăţilor filmelor anodice de Al şi aliaj Al—Mn.** S-a studiat efectul diferitelor concentraţii ale acizilor: citric, tartaric, oxalic şi sulfuric asupra proprietăţilor filmelor anodice de Al şi Al—Mn. Produsele anodizate au fost expuse la mediu coroziv (acid clorhidric) şi s-a examinat viteza de coroziune prin intermediul metodei termometrice Mylius, tehnicii scăderii în greutate şi măsurătorilor de evoluţie a hidrogenului. S-au discutat proprietăţile filmului anodic format în acizi pe baza rezistenţei acestuia la coroziune.

ABOU-EL-WAFA, M.H.M., MANSOUR, H,. EL-CHEIKH, F.M. şi KASEM, K.L.. J Indian Che. Soc., 66. nr. 12, dec. 1989, p. 858

T.S.

**Cu privire la adsorbţia metanului, dioxidului de carbon, oxidului de carbon şi azotului pe cărbuni activi.** Pentru obţinerea hidrogenului din diferite amestecuri de gaze (de reformare, de rafinărie, de furnale), care, pe lîngă hidrogen, conţin $N_2$, CO, $CO_2$ şi $CH_4$, se folosesc uzual instalaţii pentru adsorbţie cu schimbarea de presiune. Ca premisă pentru o modelare matematică a proceselor de adsorbţie cu schimbarea de presiune, autorii au efectuat o cercetare sistematică cu privire la echilibrele de adsorbţie a componentelor $CH_4$, $CO_2$, CO şi $N_2$ pe diferiţi cărbuni activi şi evaluarea acestora cu ajutorul unor relaţii cunoscute pentru izotermele de adsorbţie. Izotermele de adsorbţie au fost măsurate la presiuni pînă la 100 kPa, precum şi la presiuni pînă la 15MPa şi la temperaturi în domeniul 273—373 K. Pentru calcularea suprafeţelor BET, respectiv ale microporilor s-a recurs la izotermele de adsorbţie ale azotului la 77 K. S-a lucrat cu şase tipuri de cărbuni comerciali, ale căror caracteristici sînt prezentate. Pentru presiuni joase (pînă la 100 kPa), cele mai bune rezultate pentru evaluarea izotermelor au fost obţinute cu ecuaţia Dubinin-Astachov, derivată special pentru adsorbţia pe adsorbanţi microporoşi cu repartiţia eterogenă a microporilor. Pentru presiuni mari (pînă la 15 MPa), izotermele de adsorbţie arată un maxim, care depinde de tipul adsorbantului, natura adsorbtivului şi temperatura. Pe baza unor considerente termodinamice privind echilibrul de faze, este prezentată o relaţie pentru izoterme, cu trei parametri, pentru descrierea modelară a izotermelor

la presiune mare, care relaţie sub diferite aspecte, este superioară altor relaţii modelare. Rezultatele obţinute arată diferenţe semnificative între tipurile de cărbuni folosiţi şi adsorbtivii individuali testaţi. Căldurile de adsorbţie calculate din dependenţa de temperatură a constantelor Henry concordă bine ca valori cu cele obţinute prin calcule bazate pe teoria moleculară.

HERDEN, H., HOFFMANN, J. şi HERDING, P., Chem. Tech. (Leigzig), 42, nr. 5, mai 1990, p. 211

E.B.

**Adsorbţia dioxidului de carbon, dioxidului de sulf şi a vaporilor de apă pe cărbuni activi microporoşi.** S-au determinat valorile căldurii diferenţiale de adsorbţie şi ale entropiei de adsorbţie a dioxidului de carbon şi a dioxidului de sulf la 295 şi, respectiv, la 298 K, pe o serie de cărbuni activi microporoşi şi anume sorturile 203A, 208A, 207B şi 208C ale firmei Sutcliffe Speakman Co. Ltd., Anglia. Rezultatele obţinute s-au analizat urmărindu-se stabilirea naturii interacţiunii produs adsorbit/adsorbant. Conţinutul de centre active primare în mostrele de cărbune testate s-a determinat din izotermele de adsorbţie a vaporilor de apă. Datele de adsorbţie privind $CO_2$ au fost interpretate cu ajutorul ecuaţiilor deduse din teoria umplerii volumului de micropori. Gradul de eterogenitate a cărbunilor s-a evaluat din parametrii caracteristici ai ecuaţiilor aplicate şi din datele termodinamice ale adsorbţiei. S-a găsit că centrele active în combinaţie cu distribuţia porilor după dimensiunile lor influenţează gradul de eterogenitate a adsorbanţilor — cărbuni microporoşi.

BUREVSKI, D., POCEVA, J. şi BREZOVSKA, S., Croat. Chim. Acta, 63, nr. 1, mart. 1990, p. 67.

I. A.

**Studiul cinetic asupra oxidării unor compuşi organici cu Os(VIII) în mediu $H_2SO_4$—HOAc.** S-a studiat oxidarea unor compuşi nesaturaţi cum ar fi alcoolul alilic, acroleina, acid acrilic, acid maleic şi acid cinamic cu Os(VIII) în mediu $H_2SO_4$—HOAc. Ordinul de reacţie în raport cu Os(VIII) şi substrat este unul în toate cazurile, cu excepţia acroleinei şi acidului acrilic, pentru care ordinul de reacţie este fracţionar. Creşterea procentului de acid acetic conduce la descreşterea vitezei. Efectul de sare este neglijabil şi nu induce polimerizarea notabilă cînd se adaugă acrilamidă la sistemul de reacţie. Este posibil un atac direct la C=C prin Os(VIII) în etapa lentă de viteză pentru a da produsul hidroxilat.

VEERASOMAIAN, P., REEDDY, K. B., SETHURAM, B. şi RAO, T. N. J. Indian. Chem. Soc. 66, nr. 11, noiem. 1989, p. 755.

T. S.

**Aplicarea unor sisteme-expert la dezvoltarea de catalizatori.** Pentru dezvoltarea şi îmbunătăţirea unor catalizatori pentru procedee chimice noi, respectiv existente, experţii apelează pentru selectarea componentelor catalic active, adecvate, nu numai la concepţii teoretice ci şi la cunoştinţe dobîndite în mod empiric referitoare la catalize, ţinînd seama de faptul că, datorită multitudinii parametrilor care influenţează, proprietăţile catalitice ale solidelor individuale, respectiv ale combinaţiilor acestora, pot fi prevăzute numai în măsură incompletă. Sistemele-expert, ale căror dezvoltare şi aplicare au căpătat importanţă în ultimii ani, sînt adecvate pentru prelucrarea cunoştinţelor empirice şi pot permite tragerea unor concluzii chiar atunci cînd informaţiile existente sînt incomplete. În articol sînt discutate cîteva sisteme-expert: DECADE (Design Expert for Catalyst Development), INCAP (Integration of Catalyst Activity Patterns), ESKA (Expertensystem zur Auswahl und Optimierung von Katalysatoren) şi CATALYST II. Referitor la concepţia unui sistem-expert pentru dezvoltarea unui catalizator, în articol se discută principiile fundamentale de elaborare a unui asemenea sistem, modul de realizare a unui prototip, stabilirea şi aplicarea regulilor, precum şi corelarea acestor reguli. Ca exemplu pentru posibilităţile de aplicare a unui sistem-expert au fost aleşi catalizatorii pentru hidrogenarea oxidului de carbon la metan, hidrocarburi $C_{2+}$, metanol şi oxoproduse $C_2$. Tot pe exemplul căutării unor componente de catalizator şi a condiţiilor de reacţie pentru clasele individuale de produse ale hidrogenării oxidului de carbon, sînt prezentate rezultatele stabilite cu ajutorul unui sistem-expert, în comparaţie cu datele empirice cu privire la comportarea catalitică a componentelor de catalizator. În final se trag concluzii cu privire la aplicabilitatea şi limitele ale aplicabilităţii unui sistem-expert.

KÖRTING, E. şi BAERNS, M., Chem.-Ing.-Tech., 62, nr. 5, mai 1990, p. 365.

E. B.

**Proprietăţile catalitice ale oxizilor de La, Nd şi Sm obţinuţi prin descompunerea oxalaţilor în stare solidă.** S-au studiat proprietăţile catalitice şi electrice ale oxizilor nestoichiometrici de La, Nd, Sm. S-a constatat că activitatea oxizilor descreşte cu creşterea numărului atomic al elementelor. Oxidul de Sm obţinut din oxalat nu prezintă activitate catalitică pentru descompunerea $H_2O$. S-a măsurat conductivitatea electrică. S-a observat că există o relaţie simplă între proprietăţile catalitice şi conductivitate. Mecanismul de conducţie electrică a acestor oxizi solizi a fost explicat pe baza teoriei benzilor.

KUMAR, R., BISHWAS, B. L., KUMAR, B., TIWARI, J. N. şi BHAGAT, S., J. Indian Chem. Soc., 66, nr. 11, noiem. 1989, p. 746.

T.S.

**Influenţa adaosului de Cu asupra proprietăţilor de sorbţie a catalizatorilor $Pd/Al_2O_3$.** Prin lucrări experimentale cu aplicarea metodei de desorbţie cu programare a temperaturii, s-a urmărit influenţa adaosurilor de Cu la catalizatori $Pd/Al_2O_3$ de compoziţii diferite, asupra desorbţiei de $H_2$ şi CO. Din rezultatele obţinute s-a tras concluzia că adaosuri de Cu la catalizatori de paladiu provoacă o reducere considerabilă a cantităţii de gaze adsorbite, ceea ce este, probabil, legat de acumularea atomilor de Cu la suprafaţa catalizatorilor micşti menţionaţi. Introducerea Cu are ca urmare şi reducerea relativă a complecşilor de adsorbţie multiplii, ceea ce se manifestă prin dispariţia formelor de $H_2$ şi CO, care sînt desorbite la temperaturi ridicate. Se consideră că, în aceste condiţii, de suprafaţa catalizatorului este legată o singură formă de hidrogen, şi anume cea adsorbită atomic, ceea ce ar putea să explice şi activi atea deosebită a acestor catalizatori în reacţii de hidrogenare.

KARSKI, S., Przem. Chem, 69, nr. 3, mart. 1990, p. 107.

T.A

**Efectul metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase asupra rezistenţei catalizatorilor nichel-alumină faţă de formarea cocsului şi faţă de sinterizare.** S-a studiat rezistenţa faţă de formarea de cocs şi faţă de sinterizarea nichelului pentru catalizatori de nichel-alumină conţinînd ca promotori Li, Na, K, Mg sau Ca. Cercetarea s-a făcut realizînd cracarea catalitică a *n*-hexanului într-un reactor cu strat fix de catalizator, la temperatura de 773 K şi presiune atmosferică. Catalizatorii proaspeţi şi uzaţi au fost caracterizaţi cu ajutorul analizei prin difractometrie cu raze X, reducere cu programarea temperaturii, desorbţie cu programarea temperaturii, hidrogenarea carbonului depus cu programarea temperaturii (TPH) şi analizei chimice a depozitului. Rezultatele arată că prezenţa promotorilor îmbunătăţeşte semnificativ rezistenţa catalizatorilor studiaţi faţă de sinterizarea nichelului. Folosirea potasiului ca promotor duce la scăderea vitezei de formare a cocsului pe catalizatorul de nichel. Ordinea maximelor de temperatura înaltă din spectrele TPH ale catalizatorilor studiaţi concordă cu ordinea vitezelor de formare a cocsului în funcţie de promotor şi este următoarea: Ni—Mg > Ni—Ca > Ni—Li > Ni—Na > Ni—K.

CHEN, F. L. şi CHEN, I., Ind. Eng. Chem. Res., 29, nr. 4, apr. 1990 p. 534.

I. A.

**Efectul de promotor al oxizilor de metale alcaline şi oxizilor de metale alcalino-pămîntoase asupra catalizatorului de ruteniu pe suport de cărbune activ folosit la sinteza amoniacului.** Autorii au studiat influenţa oxizilor sau hidroxizilor de metale alcaline şi de metale alcalino-pămîntoase asupra catalizatorului de Ru pe suport de cărbune activ (C.A.) şi asupra precursorilor compuşilor de Ru. Deşi diferiţii cărbuni activi au caracteristici diferite între ele, funcţie de precursori sau

condiţii de preparare, în studiu s-a folosit cărbunele activ preparat din nucă de cocos, pentru a putea face comparaţii cu rezultatele unui studiu anterior asupra sistemului Ru-K/C.A. (cărbune activ din nucă de cocos). Acţiunile de promotor ale azotaţilor de metale alcaline se găsesc în următoarea descreştere: Rb > Cs > K, iar pentru azotaţii metalele alcalino-pămîntoase descreşterea este următoarea: Ba > Sr > Ca > Mg, ordinea totală a descreşterii eficienţei fiind: Rb > Ba > Cs > K > Sr > Ca > Mg. Faptul că $Ba(NO_3)_2$ este mai eficient ca promotor decît $CsNO_3$, este neaşteptat, ţinînd seamă de electronegativitate. O explicaţie pentru activitatea mai mică a catalizatorului Ru—Cs/C.A. ar putea fi mărimea mai mare a particulelor. Energiile de activare aparente pentru Ru—Rb/C.A. şi Ru—Ba/C.A. au fost, respectiv, 14 şi 17 kcal. $mol^{-1}$. Sînt discutate transformările precursorilor de promotori (azotaţi la oxizi sau hidroxizi), precum şi interacţiunile dintre promotori şi Ru. S-a urmărit de asemenea influenţa precursorului de Ru şi a tratamentului la care a fost supus C.A. asupra vitezei de sinteză a amoniacului pe 2% (în greutate) Ru—Rb+ /C.A. Ca precursor de Ru, compuşii $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ şi $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ dau rezultate mai bune decît $Ru_3(CO)_3$, ceea ce este atribuit diametrului particulelor de Ru diferit cînd aceştia provin din precursori diferiţi (5,8 nm cînd precursorul este $Ru_3(CO)_{12}$ şi 3,7 nm cînd precursorul este $RuCl_3$ $3H_2O$). Tratamentul cu $HNO_3$ 12 M conferă uneori o mai bună activitate la sinteză a amoniacului decît dacă se foloseşte C.A. netratat. Aceasta se atribuie numrrului de grupe OH de la suprafaţa cărbunelui activ, număr mai mare în cazul C.A. tratat. Tratamentul termic (773 K) nu are efect asupra catalizatorului preparat din $RuCl_3$ $3H_2O$.

AIKA, K., KAWAHARA, T., MURATA, S. şi ONISHI, T., Bull. Chem. Soc. Jpn. 63, nr. 4, apr. 1990, p. 1221.

E. B.

**Influenţa hidrogenului asupra dimerizării alchenelor cu catalizatori $NiO—Al_2O_3/SiO_2$ amorfi la raze Roentgen.** Alumosilicaţii de nichel, amorfi şi cristalini, sînt catalizatori adecvaţi pentru dimerizarea unor amestecuri de etilenă, propenă şi butene, fiind caracterizaţi printr-o mare selectivitate. Conversia şi selectivitatea sînt determinate aici de compoziţia catalizatorului, natura alchenei iniţiale şi condiţiile de reacţie. În lucrare a fost urmărită influenţa hidrogenului asupra activităţii catalitice a unor alumosilicaţi de nichel amorfi la dimerizarea alchenelor mici, scopul cercetării fiind dimerizarea unor gaze de rafinării fără o prealabilă îndepărtare a hidrogenului conţinut în aceste gaze. S-a constatat că, în prezenţă de hidrogen, conversia creşte semnificativ. Nu are loc o hidrogenare a produselor de reacţie. Dimerizarea se produce după un mecanism de reacţie coordinativ drept cale principală a reacţiei. Un tratament prealabil cu hidrogen al catalizatorului nu măreşte conversia. Pentru creşterea conversiei la reacţia de dimerizare odată cu creşterea conţinutului de hidrogen în alchenele iniţiale sînt importanţi următorii factori: formarea unor ioni de nichel (I) catalitic activi, prin reducerea cu hidrogen a ionilor de nichel (II); influenţa exercitată de hidrogen asupra produselor premergătoare cocsului. Reducerea ionilor de nichel (II) este legată de generarea unor centre acide.

KIESSLING, D., WENDT, G., BEREDSKI, O. B. şi ENGEWALD, W., Chem. Tech. (Leipzig), 42, nr. 5, mai 1990, p. 208.

E. B.

**Dimerizarea oxidativă a metanului pe catalizatori din oxid de plumb — oxid de aluminiu modificaţi.** Dehidrodimerizarea oxidativă a metanului cu formarea de etilenă şi etan reprezintă o posibilitate potenţială pentru valorificarea metanului. Datorită randamentelor ridicate în hidrocarburi $C_2$ realizate în acest proces, au fost cercetate intensiv sistemele catalitice oxid de plumb — suport. Rezultate favorabile au fost obţinute la folosirea oxidului de aluminiu drept suport. Deşi acţiunea diferiţelor suporturi din sistemele oxid de aluminiu — suport este cunoscută, numai puţine lucrări se referă la natura interacţiunilor între oxidul de plumb şi suport. În prezenta lucrare, cercetările autorilor s-au îndreptat asupra influenţei diferitelor suporturi de $Al_2O_3$ şi a unor suporturi din $Al_2O_3$ modificate cu metale alcalino-pămîntoase. Se prezintă prepararea sistemelor catalitice şi caracterizarea acestora prin măsurători de textură, difractometrie de raze Roentgen şi reducere cu temperatură programată. Se conclude că activitatea catalitică este dependentă de formarea unor faze de tip magnetoplumbit. O modificare cu MgO a componentei $Al_2O_3$ conduce la o mărire a activităţii catalitice şi selectivităţii, în comparaţie cu sistemele catalitice nemodificate, pe cînd probele modificate cu CaO, SrO şi BaO nu prezintă variaţii ale comportării catalitice. Remarcabil este faptul că modificarea cu MgO a componentei-suport uşurează reductibilitatea componentei PbO din sistemul catalitic. Ca şi în cazul catalizatorilor $PbO—Al_2O_3$, ar exista o legătură între activitatea catalitică şi reductibilitate.

WENDT, G., MEINECKE, C.D., SCHMITZ, W., BOLLMANM, U. şi SCHÖDEL, R., Chem. Tech. (Leipzig), 42, nr. 5, mai 1990, p. 204.

E. B.

**Cercetarea procesului de dehidroclorurare catalitică a 1,1,2-tricloretanului în fază gazoasă.** S-a experimentat, la scară de laborator, dehidroclorurarea catalitică a 1,1,2-tricloretanului (TCE) în fază gazoasă, în prezenţă de cărbune activ, silicagel, $Al_2O_3$ sau sită moleculară 13X, pe care s-au depus cloruri ale metalelor din grupa I-a a sistemului periodic. Drept criteriu al activităţii catalizatorilor testaţi s-a considerat selectivitatea formării izomerului dorit — 1,1-dicloretilenă (DCE). Clorurile de Na, Li şi K nu au dat rezultate satisfăcătoare. Cele mai bune rezultate s-au obţinut cu clorurile de Rb şi Cs depuse pe silicagel SG şi SKM-3. Reducerea selectivităţii de formare a DCE în anumite condiţii se explică prin acţiunea HCl scindat asupra centrelor active ale catalizatorului, ceea ce modifică mecanismul reacţiei şi duce la formarea dicloretilenei simetrice. Sistemele SKM-3/CsCl şi SG/RbCl urmează să fie cercetate în continuare în vederea stabilirii condiţiilor de introducere a acestora în practica industrială.

ZOLTANSKI, A., LACH, J., HALABURDO, N. şi POKORSKA, Z. Przem. Chem., 69, nr. 3, mart. 1990, p. 112—114.

T. A.

## CHIMIE ANALITICĂ

**Aplicarea complexă a unor metode cromatografice şi spectroscopice în identificarea unei reacţii secundare a reacţiei Darzens.** În cadrul analizei uzinale curente al unui intermediar din sinteza medicamentului diltiazem, efectuate prin metoda cromatografiei de lichide de înaltă performanţă (HPLC) s-a constatat că, în cursul reacţiei Darzens, dintre *p*-metoxibenzaldehidă şi esterul metilic al acidului cloracetic mai apare un produs secundar (PS). Fără izolarea preparativă a acestuia, ci numai prin folosirea în cadrul HPLC a unui detector UV cu un sistem de diode, interpretarea spectrelor în UV astfel obţinute şi, concomitent, studiul prin RMN de înaltă rezoluţie al mostrei celei mai impurificate, s-a putut determina natura PS ca fiind esterul metilic al acidului α-clor-4-metoxicinamic. Apariţia acestui produs se datoreşte unui conţinut mai mare de NaOH decît cel admis în $CH_3ONa$ folosit drept catalizator; ca urmare a acestui fapt reacţia decurge cu eliminare de apă şi nu de HCl. Natura spectrelor în UV coroborate cu unele date de literatură au permis şi determinarea cantitativă a PS în produsul principal. Metoda generalizată este utilă pentru determinări rapide în cadrul controlului fabricaţiei, dar nu este considerată ca fiind suficientă pentru studii riguroase.

GÖRÖG, S., HERENYI, B., RENYEI, M., GEORGAKIS, A., BALOHG, G. CSEHI, A. şi GIZUR, T., Magy. Kém. Folyoirat, 95, nr. 12, dec. 1989, p. 504.

I. A.

**Determinarea clorhidratului de procaină cu ajutorul unui complex $Fe^{3+}$ -acid-4-aminobenzohidroxamic.** Pentru determinarea clorhidratului de procaină în vrac şi în preparatele farmaceutice conţinînd, de asemenă, corbadrină sau cafeină se prezintă o metodă rapidă, simplă şi reproductibilă. Metoda se bazează pe conversia procainei în acidul hidroxamic cores-

punzător, care reacţionează cu $Fe^{3+}$ formînd un complex de culoare violet, stabil la $pH=2$, cu un maxim de absorbţie la lungimea de undă de 540 nm şi cu absorbtivitate molară $\varepsilon = 0{,}43 \cdot 10^3\ mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. Cantitatea minimă detectabilă a fost de $1{,}47 \cdot 10^{-4}$ M/l şi legea Lambert-Beer este valabilă în domeniul $2{,}93 \cdot 10^{-4} - 4{,}106 \cdot 10^{-3}$ M/l. Prin aplicarea metodei Bent-French s-a stabilit că raportul stoichiometric între acidul 4-aminobenzohidroxamic şi $Fe^3$ , în complex, este de 3:1. Nu s-a observat nici o interferenţă cu produsul de degradare a procainei (acid 4-aminobenzoic).

NOVAKOVIC, J., Boll. Chim. Farm., nr. 12, dec., 1989, p. 370.

M. M.

**Determinarea acidului p-aminobenzoic ca impuritate în clorhidrat de procaină şi clorhidrat de procainamidă.** Se prezintă o metodă simplă, specifică şi sensibilă de cromatografie în fază lichidă de mare performanţă (HPLC) pentru determinarea acidului *p*-aminobenzoic în clorhidrat de procaină şi clorhidrat de procainamidă. Compuşii s-au cromatografiat pe fază reversă C-18 utilizînd ca sistem de solvent apă-metanol-acetonitril conţinînd reactivul ion-par laurilsulfatul de sodiu. Limita tolerată pentru respectiva impuritate în clorhidrat de procaină este precizată a fi de 0,05%. În cromatografie s-a utilizat silicagel ca fază staţionară şi un mediu constituit din butanol-acid acetic glacial-apă (60:15:20), ca fază mobilă. În cazul clorhidratului de procainamidă limita impurităţii tolerate este de 0,5%, fără a se specifica tipul de impuritate eventual prezent. În acest caz trebuie să se efectueze şi o cromatografie în strat subţire. Se prezintă separarea prin HPLC a clorhidratului de procainamidă şi a acidului *p*-aminobenzoic. Posibilitatea de separare a tuturor componentelor, fiecare în parte şi de solvent, este legată de prezenţa în fază mobilă a laurilsulfatului de sodiu utilizat ca un contraion, aceasta ducînd la rezultate negative. Eventuala prezenţă a carbonatului de amoniu în faza mobilă influenţează negativ asupra acidului *p*-aminobenzoic, care se transformă în sare, ce separă la partea superioară a sistemului de solvent apă — acetonitril.

MAURICH, V., COLLINO, F., ZACCHIGNA, M., MONEGHINI, M. Boll. Chim. Farm., nr. 12, dec. 1989, p. 365.

M. M.

## CHIMIE ANORGANICĂ

**Preconcentrarea şi separarea Au(III) de Ag(I) din metale de bază utilizînd răşini schimbătoare de ioni chelatice care conţin grupa amidă acidă chinaldinică.** Sînt descrise sintezele unor răşini de bază stiren divinil cu grupe amidă chinaldinice şi caracteristicile de sorbţie şi desorbţie ale Au(III) şi Ag(I). Răşinile chelatice sînt foarte selective pentru Au(III) şi Ag(I). Capacitatea maximă de sorbţie a acestor răşini pentru Au(III) este 3,98 $mmol \cdot g^{-1}$ la *p*H 1,0 în timp ce pentru Ag(I) este 0,68 $mmol \cdot g^{-1}$ la *p*H 7,6. Răşinile nu prezintă afinitate pentru alcali şi metale alcalino-pămîntoase. Viteza de echilibrare moderată le recomandă pentru lucrul în coloană. Recuperarea pînă la 99,5% Au(III) şi 99,9% Ag(I) a fost posibilă utilizînd tiouree în $HClO_4$ şi $HNO_3$ 3N sau KCN 5%.

DAS, J. şi DAS, N. J., Indian Chem. Soc., **66**, nr. 8—10, aug.-oct. 1989, pag. 724.

T. S.

**Comportarea la coordinarea şi extracţia cu solvenţi a oxozirconiului(IV), oxotoriului(IV) şi dioxouraniului(VI).** Comportarea sistematică la extracţia lichid-lichid a oxozirconiului (IV) oxotoriului(IV) şi dioxouraniului(VI) a fost investigată utilizînd un număr de extractanţi chelaţi, sintetizaţi şi comerciali. Au fost identificate fenomenele de sinergism şi antagonism pentru aceste procese în prezenţa liganzilor donori neutri. Au fost stabilite condiţiile pentru separarea şi izolarea ionilor metalici individuali puri. S-a studiat comportarea la coordinare a oxozirconiului(IV), oxotoriului(IV) şi dioxouraniului(VI) cu un mare număr de liganţi mono- şi polidentaţi. Cu oxozirconiu se obţin întotdeauna invariabil specii ciclice, tetranucleare, derivate dintr-o structură tetramerică a $ZrOCl_2\ 8H_2O$ care este $[Zr_4(OH)_{18}(H_2O)_{16}]Cl_8\ 12H_2O$. Mai greu s-a obţinut complexul monomeric oxozirconiu(IV). Uraniul(VI) şi toriul (VI) formează o mare varietate de complecşi cu număr de coordinare mai mare. Au fost de asemenea caracterizaţi numeroşi complecşi bi- şi trinucleari, în care cele două centre metalice adiacente sînt asociate cu alţii printr-o dublă legătură hidroxo.

KAILASH, C. DASH., J. Indian Chem. Soc., **66**, nr. 8—10, aug.-oct 1989, p. 562.

T. S.

**Prepararea unor complecşi de alchiltrimetilamoniu-kanemit şi transformarea lor în materiale microporoase.** Într-un studiu preliminar, autorii au arătat că o delaminare a kanemitului (un polisilicat stratificat de compoziţie $NaHSi_2O_5\ 3H_2O$) poate avea loc atunci cînd se produce un schimb ionic între ionii $Na^+$, dispuşi între straturi, şi ioni de ariltrimetilamoniu. În prezenta lucrare au fost sintetizaţi complecşi de alchiltrimetilamoniu-kanemit prin tratarea kanemitului cu soluţii de clorură de alchiltrimetilamoniu. Cu ajutorul $^{29}Si-MAS-RMN$ şi a difracţiei de raze X s-a dedus că straturile de $SiO_2$ din complecşi sînt condensate între ele formînd o reţea tridimensională de $SiO_2$. Produsele calcinate ale complecşilor sînt microporoase, cu diametrul microporilor de 2—4 nm şi cu arii ale suprafeţei de circa 900 $m^3\ g^{-1}$. Mărimea microporilor creşte odată cu lungimea catenelor alchilice din ionii de alchiltrimetilamoniu, ceea ce indică posibilitatea sintezei de $SiO_2$ poros ai căror mărime de pori poate fi controlată prin varierea tipului de ion de alchiltrimetilamoniu, folosit în sinteză. Micrograful produsului calcinat arată o formă similară celui a complexului necalcinat, fapt confirmat şi de rezultatele obţinute prin metoda difracţiei de raze X şi de microscopie electronică cu transmisie. De aici se deduce că straturile neregulate de $SiO_2$ sînt reţinute în manieră similară în produsul calcinat ca şi în cel necalcinat.

YANAGISAWA, T., SHIMIZU, T., KURODA, K. şi KATO, C., Bull. Chem. Soc. Jpn., **63**, nr. 4, apr. 1990, p. 988.

E. B.

**Caracterizarea chelatării cu un metal cu ajutorul 5-bromuracilului ca agent mutagenic.** Termenul „mutaţie" este folosit ca să descrie modificări care alterează structura chimică a unei gene la nivel molecular. Dintre diferiţii compuşi chimici care pot induce o mutaţie trebuie menţionat 5-bromuracilul (5-BrU). Pe de altă parte, mulţi ioni de metale tranziţionale pot apare în acizii nucleici naturali, putînd avea rolul de a ţine acizii nucleici în conformaţii specifice. Deoarece majoritatea agenţilor terapeutici pentru cancer sînt agenţi chelatanţi, şi mulţi sînt agenţi mutagenici, studii cu privire la sinteze şi caracterizarea complecşilor de 5-BrU şi săruri ale metalelor 3d pot aduce contribuţii la înţelegerea poziţiilor de legătură a ligandului, ceea ce s-a urmărit în prezenta lucrare. Interacţiunea unor ioni de metale şi 5-BrU a fost urmărită pe bază de spectre în IR, studii de difracţie a razelor X, spectre electronice şi măsurători magnetice. S-a dedus că 5-BrU este coordinat la ionii de Mn(II), Ni(II) şi Cu(II) prin atomul de N din grupa N(1)H şi atomul de O din grupa $C_4 = 0$, iar la ionii de Co(II), Zn(II) şi Cd(II) numai prin atomul de O din grupa $C_4 = 0$. Cu excepţia complexului de Co(II), care este insolubil în apă şi solvenţi organici obişnuiţi, toţi complecşii noi, sintetizaţi, au structuri polimerice. Numărul de coordinare pentru toţi complecşii este 6. Simetria complecşilor este ortorombică, cu excepţia complexului de Cu(II), care are o simetrie tetragonală cu configuraţie octaedrică distorsată.

SINGH, U. P., GHOSE, R. şi GHOSE, A. K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **63**, nr. 4, apr. 1990, p. 1226.

E. B.

**Complecşi enolaţi şi dienolaţi de pentacarbonilmanganat.** Reacţiile anionului pentacarbonilmanganat cu esterii 4-halocrotonat sau 2-halocarboxilat conduc la formarea unui ansamblu de complecşi de produse organice şi anorganice care conţin, în general, complecşi dienolaţi (sau enolaţi). În scopul determinării mecanismului de reacţie s-a procedat la un examen minuţios al produselor obţinute în cursul reacţiilor realizate

în diverse condiţii şi s-au realizat diverse reacţii — model. Se poate explica formarea majorităţii produselor care nu sînt organometrice prin mecanisme radicalice sau carbanionice. S-au determinat condiţiile experimentale optime pentru obţinerea complecşilor dienolaţi sau enolaţi cu randamente mari

MASTERS, A. P. şi SORENSEN, T. S., Can. J. Chem., **68**, nr. 3, mart. 1990, p. 492.

T. S.

## CHIMIE ORGANICĂ

**Metode electrochimice pentru sinteze organice: fundamente şi aplicaţii.** Reactivitatea unor intermediari organici, reactivi, electrogeneraţi, şi condiţiile necesare pentru formarea lor sînt în prezent cunoscute bine, mai ales ca rezultat al unor studii care includ folosirea de metode voltametrice, în special de voltametrie ciclică, cu electrozi staţionari şi rotativi. Pe bază de exemple se ilustrează posibilităţile acestei metode şi semnificarea potenţialului de electrod. Ca aspecte practice ale problemei se discută reactoarele folosite şi hardware-ul necesare. Sînt apoi sumarizate aspectele cele mai importante ale reacţiilor electroorganice şi aplicaţii ale electrosintezelor. În final sînt discutate metode indirecte pe baza unor exemple concrete.

UTLEY, J., Chem. Ind. (Milano), **72**, nr. 4, apr. 1990, p. 324.

E. B.

**Recente dezvoltări cu privire la separarea de enantiomeri cu ajutorul tehnicii cromatografice.** În ultimul timp s-a atribuit un mare interes cunoaşterii stereochimiei produselor biologice şi, în special, problemei separării unor enantiomeri, pentru care găsirea soluţiei este foarte dificilă ţinînd seamă că compuşii enantiomerici prezintă identice proprietăţi fizice şi chimice într-o ambianţă achirală, pe cînd într-un mediu chiral, proprietăţile lor sînt diferite. Există metode directe de separare a enantiomerilor, care, deşi mai anevoioase din punct de vedere practic, permit separarea fără o prealabilă derivatizare cu agenţi chiralici. În acest sens prezintă interes metodele cromatografice moderne, ca: HPLC („High Performance Liquid Chromatography"), analitică şi preparativă, SFC („Supercritical Fluid Chromatography") şi HRGC („High Resolution Gas Chromatography"). Pentru scopuri analitice a fost acordată importanţa folosirii matricelor clasice achirale pe bază de microparticule pentru cromatografia în fază normală sau în fază inversă cuplată cu folosirea unor faze mobile chiralice. În mod alternativ, separări eficace la nivel analitic şi/sau preparativ pot fi realizate folosind faze staţionare chiralice cu „spectru larg". Acest din urmă tip, bazat pe formarea de asociaţii diastereoizomerice, labile, constituie un sector promiţător pentru cercetarea enantiomerilor. În general, separarea enantiomerilor pe o fază staţionară chirală (CSP = „Chiral Separation Phase") este posibilă cînd sînt satisfăcute condiţiile generale: interacţiuni selective între selectant (solut enantiomeric) şi selector (fază staţionară chirală); echilibre rapide la asocierea selectant-selector. Cele mai importante suporturi chiralice pot fi reunite în următoarele grupe: faze staţionare chiralice cu molecule mici drept selectori (faze staţionare care conţin acceptori chirali cu transfer de sarcină), faze staţionare cu chirali „eter-coroană" legaţi covalent, faze staţionare pentru cromatografia cu schimb de ligand, faze staţionare pe bază de ciclodextrină, faze staţionare chiralice cu spectru larg) şi faze staţionare chiralice polimerice (suporturi cu cavităţi chiralice, suporturi chiralice polimerice de sinteză, faze staţionare chiralice naturale, faze staţionare pe bază de chirali polimerici epoxidici). Toate aceste tipuri de suporturi chiralice sînt descrise pe larg în articol.

GASPARRINI, F., MISITI, D. şi VILLANI, C., Chim. Ind. (Milano), **72**, nr. 4, apr. 1990, p. 341.

E. B.

**Reacţii ale grupelor funcţionale la piroliza cărbunelui.** În ciuda prezenţei în cantităţi foarte mici, heteroatomii oxigen, azot şi sulf sînt componente de bază în structura cărbunelui. Studiul legării oxigenului s-a făcut prin piroliză neizotermă cu viteze de încălzire mici prin compararea descompunerii cărbunelui a polifeniloxidului şi a răşinii fenol-formaldehidice Pe baza formării metanului, oxidului de carbon şi benzenului s-a constatat că descompunerea în domeniul 400—450°C, cînd se formează cele mai multe gudroane, este indusă mai ales de ruperea alchilarileterilor. Transformări ale radicalilor formaţi iniţial conduce la formarea de CO şi $CH_4$, la circa. 550°C. Produsele heterociclice secundare formate în aceste reacţii elimină din nou CO şi $CH_4$ la 700°C. Studiile legăturilor sulfului s-au făcut prin piroliză neizotermă în condiţii reducătoare, cînd se urmăreşte eliminarea de hidrogen sulfurat. Gudroanele de piroliză s-au folosit pentru caracterizarea compuşilor cu azot. Compuşii au fost concentraţi cu ajutorul unor schimbători de ioni şi determinaţi prin titrare potenţiometrică.

HODEK, V., von Erdöl Erdgas Kohle, **106**, nr. 5, mai 1990, p. 232

T. S.

**Chinul alegerii: metode şi reactanţi pentru desulfurare.** Sulful şi compuşii cu sulf sînt auxiliari preţioşi în sinteze organice, de ex. pentru formarea unor legături, activarea unor grupe funcţionale, repolare, protecţie reversibilă, controlul regioselectiv sau stereoselectiv al unor reacţii etc. La asemenea reacţii, sulful sau grupa cu sulf are deseori numai rolul de funcţiune auxiliară, care trebuie scindată sau îndepărtată apoi prin desulfurare. Pe lîngă tioeteri, sulfoxizi şi sulfone, interes preparativ deosebit îl prezintă compuşii tiocarbonilici. Desulfurarea acestora conduce de obicei la compuşi stabili termodinamic, cum sînt unii compuşi carbonici, grupe metilen, halogenuri, olefine, azometine sau nitrili. Randamentele în produse desulfurate sînt bune şi chiar foarte bune, dacă reacţia respectivă a fost optimizată. Ca aspecte ale acestei probleme, în articol se discută: realizarea de duble legături prin desulfurarea unor compuşi tiocarbonilici (prin termoliză, fotoliză sau prin intermediul unei reacţii de condensare cu grupe metilen avînd CH acid, cu diazoalcani sau cu ylide), obţinerea de nitril, carbodiimide şi azometine din compuşi tiocarbonilici, formarea de compuşi carbonilici (prin hidroliză sau oxidare), realizarea de grupe metilen prin reducerea grupelor tiocarbonilice, obţinerea unor dihalogenuri din compuşi tiocarbonilici, desulfurarea unor grupe tiocarbonilice prin intermediul unor reacţii de cicloadiţie.

MAYER, R. şi GEYER, S. Nachr. Chem. Tech. Lab., **38**, nr. 7—8, 1990. + Mitt. bl. Chem. Ges. DDR, **37**, nr. 7—8, 1990, p. 1003.

E. B.

**Dezvoltări recente în domeniul reacţiilor de oxigenare catalizate de metaloporfirine.** Reacţiile de oxigenare a hidrocarburilor promovate de diverşi donori de un singur atom de oxigen şi catalizate de metalo-tetraarilporfirine au generat un interes crescînd în ultimii zece ani, mai ales datorită faptului că tetraarilporfirinele pot fi uşor sintetizate după o metodă nouă şi eficientă, iar donorii de oxigen sînt uzuali şi uşor mînuibili. În articol sînt discutate metodele de obţinere a tetraarilporfirinelor şi a tetraarilporfirinelor de Mn(III) şi Fe(III), care sînt cei mai activi catalizatori la reacţiile de oxigenare a hidrocarburilor. Sînt arătate apoi condiţiile pentru oxigenarea alchenelor şi alcanilor catalizată de tetraarilporfirinele de Mn(III) şi Fe(III) accelerată de HOCl sau $H_2O_2$ 30%, în două faze, apoasă-organică. La epoxidarea alchenelor, accelerată de $HOCl/ClO^-$, nu mai este necesar un catalizator de transfer de fază (FT) atunci cînd faza apoasă are *p*H-ul 9,5—10,5. Adăugarea unor mici cantităţi de baze heterociclice cu azot drept liganzi axiali (L) măreşte viteza de reacţie. Astfel, pentru cîteva din porfirinele studiate, în domeniul de *p*H menţionat, vitezele maxime de reacţie au fost găsite pentru alchenele bogate în electroni (de ex. ciclooctena) cu un raport iniţial L/P (ligand : *t*-butilpiridină sau N-hexilimidazol; P = produs de reacţie) de 1. Cantităţile optime de ligand depind de natura porfirinei, *p*H-ul mediului apos şi prezenţa unui catalizator de TF. La folosirea unor porfirine deosebit de robuste, oxidarea are loc chiar în absenţă de ligand axial. De asemenea trebuie să fie absent catalizatorul de FT; altfel reacţia este inhibată. La epoxidările alchenelor accelerate de $H_2O_2$ 30%, vitezele de reacţie sînt mărite sensibil prin adăugarea unor cantităţi catalitice de acid carboxilic

(A) şi liganzi axiali lipofilici (imidazol sau piridină). Astfel, la un *p*H tamponat la 4,5—5,0, la 0°C, cu raporturile molare P:L:A:$H_2O_2$: alchenă de 1:1:1:200:400, conversiile sînt totale în decurs de cîteva minute. Hidroxilările alcanilor pot fi accelerate de $H_2O_2$ 30% în mod similar. În general, folosirea de $H_2O_2$ 30% este preferabilă celei de HOCl datorită aspectelor economice şi ale mediului înconjurător, dar stabilitatea chimică a porfirinelor este mai mică. Au fost sintetizate şi porfirine purtătoare de baze piridinice sau grupe carboxilice legate covalent prin catene flexibile. Ele sînt catalizatori foarte eficienţi şi robuşti faţă de oxidanţi această din urmă calitate putînd fi mărită prin introducerea unor atomi de clor în poziţiile o—o' din grupele mezo-aril.

BANFI, S., MAIOCCHI, A., MONTANARI, F. şi QUICI, S., Chim. Ind• (Milano), **72**, nr. 4, apr. 1990, p. 304.

E. B.

**Studiul bazicităţii, cuaternizării şi stabilităţii izomerilor de 2H— şi 4H-1,3-benztiazine.** Bazicităţile 2-aril-4H- şi 4-aril-2H-1,3-benztiazinelor (2A4H şi 4A2H) au fost determinate prin metoda spectrofotometrică, în soluţii tampon. Pentru elucidarea raporturilor dintre factorii stereoelectronici şi stereochimici ai structurii compuşilor azotaţi 2A4H şi 4A2H s-a studiat cuaternizarea lor în fiole închise în mediu de acetonitril cu un exces de $CH_3I$ de 50 de ori faţă de teorie, urmărind formarea sărurilor cuaternare printr-o metodă oscilometrică. Stabilitatea 2A4H şi 4A2H în care aril = fenil (I şi II) s-a urmărit prin spectrofotometrie în UV şi vizual, determinînd cinetica primei trepte de hidroliză acidă în cursul căreia legătura C=N se transformă în C—N. Sînt prezentaţi parametri cinetici şi termodinamici. Bazicitatea, viteza de cuaternizare şi stabilitatea compusului II, care este o bază Schiff ciclică, sînt semnificativ mai mari decît cele ale I. Pe baza acestor rezultate, ca şi a solubilităţilor diferite ale clorhidraţilor în apă s-a elaborat o metodă preparativă de separare a izomerilor I şi II care rezultă concomitent în cursul sintezei.

DOMBI, GY., SZALMA, S., SZABO, J. şi BERNATH, G., Magy. Kém. Folyoirat, **95**, nr. 12, dec. 1989, p. 535.

I. A.

**Sinteza de noi 4-aril-8-heteroaril-2-metil-1,2,3,4-tetrahidroizochinoline.** În căutarea unor noi substanţe cu activitate biologică s-au sintetizat cîţiva derivaţi ai 2-metil-1,2,3,4-tetrahidroizochinolinei substituiţi în poziţii 4 şi 8 cu grupe aril şi heteroaril. Astfel, de exemplu, prin acţiunea cloracetilizocianatului, din 8-amino-4-fenil-2-metil-1,2,3,4-tetrahidroizochinolină s-a obţinut 8-(N'-cloracetil)-ureidoderivatul, care, la rîndul său, prin ciclizare cu hidrură de sodiu în dimetilsulfoxid, a dus a 8-(2', 4'-dioxoimidazolidin-1'-il)-4-fenil-2-metil-1,2,3,4-tetrahidroizochinolină. 8-Amino-4-(4'-clorfenil)-2-metil-1,2 3,4-tetrahidroizochinolina s-a transformat în derivatul 8-hidrazino, care, sub acţiunea cloroformiatului de etil, s-a transformat în 8-(N'-etoxicarbonilhidrazino)-derivat; prin reacţia cu fosgen a avut loc ciclizarea substituentului din poziţia 8rezultînd 4-(4'-clorfenil)-2-metil-8-(2''-etoxi-5''-oxo-1'', 3'', 4''-oxadiazol-5''-in-4''-il)-1,2,3,4-tetrahidroizochinolină. Substanţele noi sintetizate nu au manifestat activitate biologică semnificativă.

ZARA-KACZIAN, E. şi DEAK, GY., Acta Chim. Hung., **126**, nr. 5, sept.-oct. 1989, p. 723.

I. A.

**Oxidarea catalitică în fază de vapori a fluorenului, antracenului şi fenantrenului.** Oxidarea fluorenului, antracenului şi fenantrenului (0,2—0,45% v. aer) a fost studiată pe diferiţi catalizatori $V_2O_5—Fe_2O_3$ (raport atomic V:Fe = 1:1,4; 1:1; 4:1; 8:1; 1:0) cu sau fără promotor $K_2SO_4$ (0,5 şi 2,5%) la temperaturi de 300—500°C, în scopul cercetării influenţei compoziţiei catalizatorului şi temperaturii de reacţie asupra activităţii şi selectivităţii. Din datele obţinute a fost propusă o schemă de reacţie. Oxidarea ciclului central conduce la formarea 9-fluorenonei din fluorenă 9,10-antrachinonei din antracen şi a 9-fluorenei şi 9,10-fenantrenchinonei din fenantren. Oxidarea ciclului marginal conduce la 1,4-antrachinonă, anhidridă 2,3-naftalică şi anhidridă piromelitică în cazul antracenului şi anhidridă 1,2-naftalică din fenantren. Selectivităţile maxime de compuşi oxigenaţi au fost 78% la fluoren 95% la antracen şi 80%(mol) pentru fenantren. La conversii de peste 98% formarea anhidridei ftalice ca produs secundar creşte pentru toate hidrocarburile.

BAERNS, M., KALTHOFF, R., KÄSSNER P. şi ZEIN A., Erdöl Erdgas Kohle, **106**, nr. 4, apr. 1990, p. 166.

T. S

**Obţinerea acidului metacrilic prin condensare aldolică în fază de vapori pe un catalizator de oxid ternar de V—Si—P.** Acidul metacrilic (AMA) poate fi obţinut prin condensarea aldolică a acidului propionic (AP) cu formaldehidă (HCHO) pe un catalizator de oxid acid. Faptul că randamentul în AMA nu trece de 39% mol. cînd raportul molar AP/HCHO este 2, în timp ce acidul acrilic se poate obţine cu randamente mari (96—98% mol.) prin reacţia dintre acid acetic (AA) şi HCHO, sugerează că formarea de AMA este mai dificilă decît cea a acidului acrilic. Recent s-a stabilit că o combinare de pirofosfat de dioxid de divanadiu, $[V_2O_2(P_2O_7)]$ cu silicagel, în prezenţa unor mici cantităţi de acid fosforic, favorizează formarea catalitică a AMA. În prezentul studiu a fost investigată performanţa catalitică a oxidului ternar de V—Si—P cu un raport atomic de 1:2:2,2 la condensarea aldolică în fază de vapori a AP cu HCHO. Ca influenţe asupra reacţiei de condensare aldolică s-au urmărit efectul temperaturii, al concentraţiei în AP, al concentraţiei în HCHO, al diluţiei reacţiei, al vaporilor de apă şi al AMA. S-a constatat că, la raportul molar AP/HCHO = 2, randamentul în AMA a fost de 55% mol, raportat la HCHO. Randamentul maxim în AMA rămîne neschimbat la variaţia temperaturii şi a diluţiei reactanţilor. El creşte la creşterea raportului molar între reactanţi, atingînd 82% la un raport molar de 6. Faptul că randamentul în AMA nu tinde spre un anumit nivel atunci cînd creşte timpul de contact sugerează că reacţia este limitată de echilibrul de reacţie, ceea ce nu este valabil pentru reacţia inversă (între AMA şi apă), al cărui randament nu este limitat de echilibrul de reacţie. Spre deosebire de cazul condensării aldolice a AA cu HCHO, unde adăugarea, la început, a unei mici cantităţi de oxigen cauzează o suprimare a dezactivării catalizatorului, la reacţia AP cu HCHO, adăugarea de oxigen nu este eficientă, ceea ce marchează diferenţa de reactivitate între acizii acrilic şi metacrilic; oxigenul foloseşte la reoxidarea catalizatorului redus în reacţia cu AA, dar el este consumat la oxidarea AMA mai degrabă decît la reoxidarea catalizatorului.

MAMURU, A., Bull. Chem. Soc. Jpn., **63**, nr. 4, apr. 1990, p. 1217

E. B

**Prepararea polidihidroxifenilenei prin polimerizarea electrooxidativă a hidrochinonei.** În lucrări anterioare, autorii au studiat electropolimerizarea unor derivaţi ai benzenului, inclusiv a hidrochinonei. Hidrochinona poate fi oxidată prin transfer de doi electroni, însoţit de disociere de protoni. Însă, pentru prepararea electrochimică a polidihidroxifenilenei există numai o singură publicaţie, iar pentru prepararea acestui polimer pe cale chimică stau la dispoziţie numai două publicaţii. Prezenta lucrare se referă la polimerizarea electrooxidativă a hidrochinonei la polidihidroxifenilenă, pe un electrod de platină, cu un potenţial aplicat de 1,5 V. Datele analitice, ca şi cele obţinute prin spectroscopie în IR şi $^{13}C$ RMN, referitoare la polimerul obţinut, au fost în bună concordanţă cu cele ale polidihidroxifenilenei preparate pe cale chimică prin demetilarea poli(2,5-dimetoxi-1,4-fenilenei) cu tribromură de bor Polimerizarea electrooxidativă a hidrochinonei are loc după un mecanism oxidativ şi cationic. În condiţiile $E^0 = 0,7$ V, cu Ag/AgCl, în mediu acid, polidihidroxifenilena este un polimer electroactiv de tip Nernstian. El manifestă o reacţie redox prin transfer de doi electroni, însoţită de o disociere de proton la electrodul de Pt. Se conclude că mediul acid sau protonarea polimerului cauzează electroactivitatea polimerului.

YAMAWOTO, K., ASADA, T. NISHIDE, H. şi TSUCHIDA, E., Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, nr. 4 apr. 1990, p. 1211.

E,B.

## INGINERIE CHIMICĂ

**Cromatografia, o metodă centrală în prelucrarea biotehnologică.** Metodele moderne ale biologiei celulare şi ale geneticii industriale au permis în ultimele decenii ob inerea, pe scară industrială, a unor importante proteine cu activitate terapeutică (insulină, interferon, interleuchină, factorul de creştere uman, eritropoietină, factorul VIII, activatorul de plasminogen etc.). Au fost înregistrate progrese nu numai la metodele de fermentare şi tehnogiile de culturi celulare ci şi la metodele de prelucrare. În acest domeniu trebuie menţionate metodele moderne cu membrană şi cele de extracţie precum şi diferitele variante ale cromatografiei care au permis separarea şi purificarea unor substanţe în mod mult mai eficient. În articol se discută metodele de separare cromatografice sub diverse aspecte: proprietăţile proteinelor dizolvate, cerinţele adresate fazei staţionare şi metodele cromatografice cele mai aplicate. Astfel sînt prezentate şi exemplificate: cromatografia cu schimb ionic (IEC) cromatografia hidrofobă (HIC) cromatografia cu afinitate (AC) cromatografia cu permeaţie de gel (GPC) cromatografia cu repartiţie lichid/lichid (LLPC) şi filtrarea prin gel. În continuare se prezintă stadiul tehnologiei referitoare la diferitele componente ale unei instalaţii: coloane de separare, pompe, decantoare şi reglare. Pentru coloana de separare — componentă esenţială a instalaţiei — se discută: formele de construcţie, procedeele de umplere a coloanei şi posibilele interacţiuni dintre parametrii de funcţionare şi comportarea la separare manifestată de coloană. În final sînt comentate cîteva instaaţii industriale de cromatografie, şi în lumina trecerii la scară superioară (Scaling-up) a instalaţiei, cît şi a construcţiei şi funcţionării.

MÜLLER, P. şi BRÜMMER, W., Chem.-Ing.-Tech., **62**, nr. 5, mai, 1990, p. 380.

E. B.

**Dinamica fluidelor şi transferul de masă la un nou taler de coloană pentru distilare şi absorbţie.** Dezvoltarea talerelor de coloane pentru distilare şi absorbţie manifestă tendinţa spre executarea de talere cu un curent transversal cu elemente prin care curentul de gaz exercită o acţiune de impu's asupra lichidului în direcţia gurii de scurgere şi elemente care se caracterizează printr-un mod de acţiune dinamic. Combinarea celor două elemente are drept scop cuplarea diferitelor avantaje ale diverselor elemente ale talerelor. La noile talere de coloană avantajele au fost realizate prin acoperirea suprafeţei active ale talerului cu segmente din metal laminat şi cu segmente prevăzute cu ventile. Într-o coloană cu secţiune dreptunghiulară de 0,4×2,0 m a fost testat un nou tip de taler în privinţa dinamicii fluidelor şi a transferului de masă, realizat în vederea unei mai bune capacităţi de încărcare şi unui transfer de masă superior, prin impreunarea avantajelor talerului cu ventile şi ale talerului cu contact realizat. Încărcarea cu gaz în timpul funcţionării a fost variată în domeniul (0,6—3) $Pa^{0,5}$ şi încărcarea cu lichidul de baraj în domeniul (6,0—156) $m^3/(m.h)$. Au fost testate talere cu 25 şi 40% părţi de metal laminat şi înălţimi ale scurgerilor de 15, 25, 35 şi 50 mm. Au fost efectuate măsurători pentru: pierderi de presiune, domeniul de funcţionare, profilele densităţii de dispersie prin iradiere cu raze γ, gradul Murphree de schimb prin metoda absorbţiei de oxigen. S-a apreciat că, în comparaţie cu talerul cu ventile, noul taler de coloană prezintă avantaje mai ales în ceea ce priveşte capacitatea de încărcare cu lichidul de baraj mai mare de 50 $m^3/(m.h)$. Limita superioară a încărcării cu gaz este situată cu 10—20% peste cea a talerului cu ventile. Pierderile de presiune pot fi micşorate cu pînă la 30%. La încărcări cu lichide de (90—150) $m^3/(m \cdot h)$ poate fi realizat un domeniu de încărcare parţială de 40% din încărcarea nominală.

AHR, N., HERFURTH, H., WEISS, S., MÜLLER, J. şi HOPPE, K., Chem. Tech. (Leipzig), **42**, nr. 5, mai 1990, p. 201.

E. B.

**Simularea unor procese şi optimizarea cuptoarelor tubulare de cracare.** O poziţie-cheie din punctul de vedere al aparatajului tehnologic pentru procese pirolitice din industria chimică o ocupă zona de radiaţii (zona de cracare) din cuptorul tubular de cracare. Peste aceasta este situată zona de convecţie jzona de preîncălzire). Pentru proiectarea şi funcţionarea zonei de radiaţii sînt necesare cunoştinţe dirijate asupra proceselor de transport de masă şi de căldură în reactorul tubular şi în spaţiul cuptorului. Aceste procese trebuie descrise cuplate între ele. Într-un asemenea model complex trebuie descrisă, prin echilibrul energetic pe peretele reactorului tubular, corelaţia arzător-procesul de piroliză. Trebuie ţinut seamă în plus de faptul că parametrii de ieşire din zona de radiaţii influenţează caracteristica de funcţionare a zonei de convecţie. Interacţiunile termotehnice între zona de radiaţii şi zona de convecţie pot fi limitate la transportul de entalpie prin fluxul de gaze reziduale în cazul cînd iradierea în zona de convecţie poate fi neglijată. Calcularea termotehnică a zonei de convecţie poate fi efectuată global şi/sau multidimensional. Pentru rezolvare a fost elaborat sistemul de program ZMPYRO (ES 1056, FORTRAN); el a fost aplicat la simulări de procese apropiate practicii. Acest sistem de program a permis simularea şi evaluarea proceselor care au loc în cuptoare tubulare de cracare, cît şi luarea de măsuri pentru intensificarea proceselor de piroliză. Astfel, au fost realizate sensibile creşteri de eficienţă prin: modificarea unor parametri constructivi şi tehnologici; încărcarea „după măsură" a suprafeţei încălzite prin reprofilarea focarului; recomandări, prin simulări, cu privire la alegerea punctelor „optime" de funcţionare.

SOLKA, H.-CH., SOBBE, W., SONTAG, R. şi NEIDEL, W., Chem. Tech. (Leipzig), **42**, nr. 5, mai 1990, p. 195.

E. B.

**Simularea distilării prin analiză termogravimetrică.** Comportarea la vaporizare a seriei de *n*-alcani cu 10 pînă la 60 atomi de carbon a fost studiată prin analiză termogravimetrică. Compararea temperaturilor pentru cantităţi egale, evaporate cu temperaturile corecte de fierbere conduce la corelaţii lineare. Coeficienţii acestor corelaţii sînt folosiţi pentru calcularea curbelor de fierbere pentru amestecuri necunoscute Pentru ca ibrare s-au făcut studii similare cu cîteva substanţe menţionate în ASTM D 2887-84. Sînt prezentate exemple ale curbelor de fierbere ale fracţiunilor petroliere cu domenii de fierbere foarte ridicate.

KOPSCH, H. von., Erdöl Erdgas Kohle, **106**, nr. 4, apr. 1990, p. 212

T. S.

## INDUSTRIA ANORGANICĂ

**Alimentarea combinată cu căldură într-un strat fluidizat în vederea tratamentului termic al unor îngrăşăminte potasice.** Din 1987, un colectiv de cercetători din R.D.G. (Politehnica „Otto von Guericke", Magdeburg) a urmărit dezvoltarea unui procedeu care să permită reducerea consumului de energie specifică şi includerea etapei prealabile de uscare. Pentru asigurarea unei poziţii de lungă durată pe piaţă trebuie să se realizeze o flexibilitate a cerinţelor de calitate la materialele vărsate, cum sînt îngrăşămintele potasice. O îmbunătăţire concepută a desfăşurării procesului înseamnă realizarea, la granulare a îngrăşămintelor potasice, a unei măriri a rezistenţei granulatului la frecare, legată de o limitare a paletei granulometrice, precum şi o creştere a rezistenţei granulatului potasic faţă de influenţele climaterice. O mărime dominantă aici este încărcarea suprafeţei granulelor cu reactanţi organici de flotaţie, în special cu alchilamine cu catenă lungă, care influenţează negativ procesul de compactizare. Încărcarea iniţială este de circa 400 g/t, cu variaţii mari, care, pînă în prezent, a fost redusă cu circa 30% în instalaţia cu strat fluidizat. Pentru realizarea cerinţelor de calitate adresate în perspectivă îngrăşămintelor potasice, este necesar, însă, printr-un tratament termic corespunzător, o reducere sub 100 g/t. Procedeul propus, şi verificat pe o instalaţie pilot, incluzînd treapta de uscare, respectiv cuplînd treptele de tratament termic uscarea şi prăjirea ami-

nică, realizează efecte energetice apreciabile, economia de energie este apreciată a fi de circa 25% față de procedeul cu trepte separate. Cuplarea între trepte, propusă, este însă legată de costuri mai mari de investiții. Este descrisă schema de principiu a procedeului.

MICHEL, W. și PAUL, H., Chem. Techn. **42**, nr. 5, mai, 1990, p. 191.

E. B.

## INDUSTRIE ORGANICĂ

**Solvent donor de hidrogen pentru lichefierea directă a cărbunelui.** S-a efectuat un studiu cu un nou compus-model donor de hidrogen (*n*-heptanol) pentru a contribui la înțelegerea rolului catalizatorilor de hidrotratare (Co, Ni, Mo) în promotarea hidrogenării și cracării compușilor aromatici și hidroaromatici. Experimentele de hidrolichefiere a cărbunelui au fost efectuate într-o autoclavă cu agitare de 1 l, la temperatură de 400 și 430°C și presiune de 70—80 bar. Influența condițiilor de operare asupra randamentelor de lichefiere a fost urmărită în scopul stabilirii corelațiilor posibile între activitatea și caracteristicile catalizatorilor.

TEMPESTI, E. și colab. Riv. dei Comb., **44**, nr. 3, mart. 1990, p. 69

T. S.

## MEDICAMENTE

**Validarea umplerii aseptice a produselor farmaceutice sterile.** Se prezintă primul din toate riscurile de contaminare pe parcursul procedeului de umplere aseptică; cum validarea umplerii aseptice utilizează medii de cultură, se menționează în special alegerea mediului de cultură, numărul de fiole sau flacoane ce urmează a fi umplut și se interpretează rezultatele. Riscul de contaminare poate fi ținut sub control cu ajutorul unei validări și inspecții a unor metode de curățire și sterilizare. Se indică sursele de contaminare, influența produsului asupra dependenței contaminării microbiene de timp, proprietățile comparative ale diferitelor medii stimulatoare ale creșterii, precum și investigarea influenței sterilizării prin radiații asupra proprietăților de stimulare a creșterii în cazul unui mediu de cazeină și a unuia cu peptonă. Sînt atătate posibilitățile de validare a umplerii cu pulbere și probabilitatea detectării nesterilizării în mediul de umplere în dependență de numărul total de fiole sau flacoane de umplut.

SEYFARTH, H. și BARNICKEL, H., Drugs Made in Germany, nr. 2' febr., 1990, p. 58.

M. M.

**Influența încărcării de medicament asupra eliberării straturilor acoperite utilizînd tehnica suspensiei în aer.** S-au preparat granule sferice printr-o încărcare de medicament cum este Indobufen pe nuclee de 40—45 mesh utilizînd tehnica acoperirii suspensiei în aer. Medicamentul s-a adăugat prin sprayerea unei dispersii apoase peste granulele inerte, în diferite cantități, utilizînd două mărimi de particule cu diferite suprafețe. În continuare, toate straturile active s-au acoperit cu diferite grosimi de film polimeric utilizînd același strat fluid pentru încărcarea de medicament. Acoperirile au fost aplicate din dispersii apoase (pseudolatex) de etilceluloză. În acest sistem difuziunea medicamentului este determinată de activarea intrinsecă a porilor membranei. Cele mai fine mărimi de particule au condus la cele mai rapide eliberări. În plus, încărcările de medicament cele mai reduse asupra granulelor inerte au indus cele mai încete eliberări de medicament. Pentru evaluarea influenței modificării mărimii nucleului la 25—30 mesh asupra aceleiași încărcături de medicament s-au elaborat și alte preparate, obținîndu-se și o creștere a suprafeței stratului individual. În vederea îmbunătățirii profilului eliberării s-au evaluat efectul modificării dietilftalatului în trietilcitrat, mai solubil în apă, și adăugarea de hidroxipropilmetilceluloză sau Polisorbat 80. În acest caz, difuziunea este controlată prin dizolvarea unei părți din membrană rămînînd mici canale de polimer de acoperire.

BIANCHINI, R. și VECCHIO, C., Boll. Chim. Farm., nr. 12, dec. 1989, p. 373.

M. M.

## PETROCHIMIE

**Alchilarea benzenului cu alcooli.** Alchilarea componentelor benzinei care sînt bogate în benzen cu alcooli inferiori, pe zeolit ZSM-5, constituie o posibilitate de deducere a conținutului de benzen din petrol. Prin această metodă pot fi reduse emisiunile de benzen de la autovehicule. Benzenul suferă o reacție exotermă și este transformat în hidrocarburi aromatice superioare, mai puțin toxice. Experimentele efectuate într-un reactor cu strat fix au confirmat conversii ale benzenului de 50—80% pentru o singură trecere.

WAWERKA, E. von și CHMIDT, A., Erdöl Erdgas Kohle **106**, nr. 4, apr. 1190, p. 162.

T. S

## APE REZIDUALE. POLUARE

**Tehnologii electrochimice în protecția mediului înconjurător.** Procedeele electrochimice prezintă avantaje inerente pentru protecția mediului înconjurător. Reacțiile electrochimice reprezintă o alternativă elegantă, întrucît permit mînuirea de electroni fără să mai fie necesară folosirea de reactanți redox, ale căror reacții sînt deseori legate de probleme de reziduuri dăunătoare mediului înconjurător sau de necesitatea unor regenerări. La tehnologiile electrochimice în protecția mediului se deosebesc două alternative. Prima se referă la procedeele de dezafectare prin care gaze, lichide și chiar solide sînt curățate pe cale electrochimică sau trecute într-o formă favorabilă mediului înconjurător. A doua se referă la tendința de a minimaliza sau chiar de a înlătura reziduurile de la început. Aceasta înseamnă că, în unele cazuri, să se înlocuiască procese generatoare de reziduuri prin procese electrochimice care produc numai puține reziduuri sau nu le produc deloc. Aceasta a două posibilitate se desemnează actualmente ca fiind o protecție a mediului înconjurător integrată în proces. Ca exemple de procedee electrochimice pentru dezafectarea mediului înconjurător sînt arătate în articol posibilitățile de purificare, pe cale electrochimică, a gazelor de diferite proveniențe și a unor ape reziduale și descompunerea electrochimică a unor soluții de săruri. Ca exemple de protecție a mediului înconjurător integrată în proces sînt discutate trei procedee. Primul se referă la îndepărtarea, prin electroliză în pat fluidizat, a unor metale grele, adecvat în special la integrarea în desfășurarea închisă a producției. Al doilea exemplu — procedee cu membrană pentru electroliza clorurilor alcaline — reprezintă, pentru protecția mediului înconjurător, o alternativă favorabilă care înlocuiește actualmente în mare măsură procedeul mai vechi. Al treilea exemplu este reprezentat prin fabricarea acidului monocloracetic printr-un proces electroorganic care combină în mod judicios evitarea unor reziduuri de producție cu mărirea randamentelor în produs.

KREYSA, G., Chem.-Ing.-Tech., **62**, nr. 5, mai 1990, p. 357.

E. B.

## DIVERSE

**Prelucrarea integrală a informațiilor la construcția de instalații.** În comparație cu alte ramuri, la construcția de instalații colaborează multe și diferite discipline de specialitate din care cauză la lucrările de proiectare se poate naște pericolul, în special la pozițiile de intersecție, a unor inconsistențe datorate unor insuficiente puneri în concordanță, unor efectuări de lucrări în dublu sau unor apartenențe nereglate. Deosebită atenție trebuie acordată ca informațiile schimbate între domeniile de specialitate să fie definite indubitabil în ceea ce privește conținutul și apartenența. Integrarea tehnicii de prelucrare a datelor devine astfel o sarcină complexă pentru a cărei rezolvare sînt necesare atît sisteme adecvate de bancii de date cît mai ales, concepții de specialitate bine fundamentate. Scopul integrării datelor este nu, numai o bună raționalizare, ci și o îmbunătățire a calității proiectării. Pe lîngă existentele sisteme de software sînt la dispoziție și soluții individuale pentru integrări de date care corespund caracterului iterativ al lucrului de planificare.

Sistemele CAD (Computer Aided Design) orientate la obiect, în locul reprezentărilor CAD pur grafice, reprezintă o premiză esențială pentru o integrare de informații în viitor, dar valorificarea acestei posibilități, chiar pentru schimbul între documente stocate pe cale electronică, presupune că zonele de intersecții să fie abordabile. Sînt date exemple de aplicare a integrării de date. Ele provin din domeniul „Detail Engineering" și al „Basic Engineering". La Detail Engineering trebuie stabilite și documentate o multitudine de date în condițiile considerate în prealabil și într-un spațiu relativ restrîns de manipulare. Asemenea lucrări sînt imprimate de metodele de lucru, standardele și formele de organizare specifice întreprinderii.

TRAUB, H.-S., Chem.-Ing.-Tech., 62, nr. 5, mai 1990, p. 373.

E. B.

**Aplicarea inteligenței artificiale în designul de medicamente.** Se dă o scurtă prezentare a metodelor folosite pe plan mondial în ceea ce privește dependența acțiunii biologice de structura chimică, majoritatea cărora se pot încadra în patru grupe: modelul aditiv Free-Wilson, analiza bazată pe structuri parțiale, metoda multiparametrică Hansch și metodele ce folosesc inteligența artificială. La uzinele EGIS s-a elaborat o metodă de acest ultim tip denumită RECEPT, aplicabilă la acele substanțe al căror efect terapeutic se bazează în principal pe o interacțiune necovalentă dintre receptor și ligand, măsura acestei interacțiuni fiind entalpia liberă de legătură. Sistemul elaborat se bazează pe existența unei baze de date, pe selectarea din datele existente cu ajutorul unor algoritmi specifici aplicați cu ajutorul unei mașini de învățat lineare a variabilelor celor mai semnificative și, în sfîrșit, prin procesul decizional care se efectuează prin stabilirea structurilor existente celor mai corespunzătoare cu cerințele rezultate din sistem. Se dă cîte un exemplu referitor la interacțiunea receptor-ligand și enzimă-substrat. Metoda dă rezultate satisfăcătoare. Se consideră că o metodă de stabilire a efectului biologic corespunzător unei structuri date și care funcționează cu o eroare de 30% este pe deplin economică.

KÖVESDI, I., ÖSAPAY, K. și SOMOGYI, E., Magy. Kém. Lapja, 45, nr. 1, ian. 1990, p. 16—21.

I. A.

**Profilul tehnologic.** Pentru a avea posibilitatea de a aprecia în prealabil fezabilitatea tehnico-economică a unor tehnologii și de a compara din acest punct de vedere diferite tehnologii, eventual încă la stadii timpurii ale cercetării, s-a elaborat pe plan mondial metoda „profilului tehnologic". Esența acesteia constă în stabilirea, în prima etapă, a scării de realizare (SR) a tehnologiei, determinate, de ex. în cazul industriei de medicamente, de doza activă/ciclul de tratament și de valoarea unității de masă a produsului. În funcție de mărimea SR se stabilesc trei categorii de valori: mari, mici și medii. Factorilor caracteristici ai procedeului li se atribuie „valori ponderale" pentru fiecare categorie. Astfel de factori sînt: 1. Cheltuielile de fabricație, care cuprind cheltuielile totale pentru materii prime, randamentul mediu pe fază de sinteză, timpul de ședere a maselor de reacție în reactoare și volumul minim de reactor pe kilogram de produs finit. 2. Cheltuieli de investiție, la stabilirea cărora se iau în considerație numărul fazelor, inclusiv a celor ramificate față de flux, necesitatea unor instalații speciale, neutilizabile în alte procese. 3. Criterii de reglare ale procedeului precum reproductibilitatea randamentelor la toate fazele, sensibilitatea față de abateri, liniaritatea (fluxuri de sinteză neramificate). 4. Aspecte de periculozitate, unde intră aspectele privind protecția mediului — deci și prelucrarea deșeurilor și necesitatea folosirii de substanțe sau procedee periculoase, pericolul de îmbolnăviri profesionale. 5. Imprejurări externe, eventual dezavantajoase ca ușurința cu care sînt accesibile materiile prime, posibilitatea (sau posibilitatea în viitor) de îngrădiri legale, situația protecției prin brevete. Se dau exemple de atribuire de puncte diferiților factori, puncte ale căror produse cu ponderile menționate pot pune în evidență diferențele dintre procedee. Totalul punctelor (ponderate) raporta la valoarea maximă posibilă poate fi folosit drept criteriu de prognoză pentru aplicabilitatea economică a procedeului. Se dau exemple pentru stabilirea punctajului și un exemplu de aplicare a estimării conform metodei „profilului tehnologic".

KIS-TAMAS, A. și BALAJTI, A., Magy. Kém. Lapja, 45, nr. 1, ian. 1990, p. 8—15.

I. A

**Metodă de calcul pentru generarea unui cîmp uniform de raze X pentru scopuri industriale.** Se propune o procedură pentru proiectarea unui aplatizor de raze X generate prin frînarea unor radiații de 9—12 MeV (valoarea medie 10,2 MeV). În acest scop a fost utilizat sistemul de cod ITS pentru similări de tip Montecarlo. Acesta este un sistem compus din patru secțiuni, descris pe larg în articol. Cu ajutorul acestui sistem s-au calculat coeficienții de refracție și de transmisie, cantitățile de energie și de sarcină electrică depusă și distribuția angulară și spectrală a electronilor și fotonilor. Condițiile fizice externe privind simularea sînt fixate de beneficiar pe baza unor instrucțiuni simple. Sînt discutate condițiile pentru realizarea uniformității cîmpului de raze X generat și se efectuează o confruntare cu datele experimentale, precum și cu datele obținute de alți cercetători.

CASALI, F. și CHIRICO, P., Chim. Ind. (Milano), 72, nr. 4, apr. 1990, p. 317.

E. B.

**Tehnică modernă pentru determinarea granulometrică a pulberilor. I.** După o introducere privind importanța granulometriei, se prezintă conceptul diametrului sferic echivalent la o particulă și se dau cîteva exemple ale acestui diametru (numeric, de suprafață, volumetric). Se menționează două modele de distribuție statistică a diametrelor cel mai des utilizate. Se descriu anumite tehnici granulometrice și aparaturi moderne utilizate (supermicronice și submicronice); sedimentarea indusă de gravitație; tehnica rezistenței-impuls; tehnica de blocaj optic; difracția Fraunhofer. Incluse în ultimul timp: sedimentarea centrifugală; tehnica pentru utilizarea fluctuațiilor temporare ale fenomenului de spectroscopie de corelare de foton; cromatografie hidrodinamică; tehnica pentru fracționarea curgerii și particulelor din cîmp. Se analizează posibilitatea corelării datelor obținute prin diferite tehnici cu o examinare, pentru a constitui o contribuție utilă la cunoașterea formei particulelor. Sînt indicate diferitele distribuții granulometrice precum și definirea matematică a diametrului mediu și calculul acestuia.

BOTTAZZINI, N., Boll. Chim. Farm., nr. 12, dec. 1989, p. 353.

M. M.

REVISTA DE CHIMIE

Nelia Mihăilă (redactor șef), Doina Barbos (redactor de rubrică)

Redacția: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77131 București, CP 12—202, telefon 37.25.93 telex 10944 ichim.

Administrația: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 38.53.55 sau 37.65.00, int. 148; cont virament 30.14. 1.05.01, B.N. Română filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia sector export — import presă, P.O. Box 12 — 201, telex 10376 — prsfir, București, Calea Griviței nr. 64 — 66. România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București.

Index 44304.

# REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE PE ANUL 1991

LA PUBLICAŢIILE

**revista de chimie**

**materiale plastice**

Destinate atît specialiştilor din sectorul cercetării cît şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica pe mai departe studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia, teme de inginerie chimică şi de utilaje, precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii referitoare la evoluţia chimiei pe plan mondial.

ABONAMENTE LA:

I.P.A.C. – Administraţia; Bucureşti, str. C Bosiaru nr. 27–29, sector 4, telefon; 385355 sau 376500, int. 148, cont virament; 30.14.1.05.01. B.N. Română filiala seţorului 4

CONSULTEZ LES PUBLICATIONS ROUMAINES

**revista de chimie**

**materiale plastice**

qui vous informent sur les derniers progrès realisés dans le domaine de la recherche, de la technologie chimique, de l'ingénierie chimique et de l'outillage chimique; de même, on y publie des problèmes concernant l'organisation scientifique de la production, la qualité des produits, l'élargissement des sortiments, des problèmes de perfectionnement et de spécialisation des cadres techniques. La rédaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

RÉDACTION:

Roumanie—Bucarest, 139, Calea Plevnei secteur VI, 77131 Bucarest, BP 12—202 téléph. 37.25.93, telex 10944 ichim

Abonnements par ROMPRESFILATELIA, secteur export-import presse, PB 12—201 Bucarest telex 10376—prsfir, Bucarest 64—66, Calea Griviţei, Roumanie

# REVISTA DE CHIMIE

- publicație lunară de specialitate, conținînd articole, și scurte comunicări din toate domeniile chimiei
- cuprinde rezumate ale articolelor în limbile engleză și rusă
- aflată pe masa de lucru a oricărui specialist din domeniu
- difuzată în peste 20 de țări ale lumii

OFERĂ TUTUROR
CELOR INTERESAȚI

posibilitatea de a insera în paginile sale

**RECLAME**

pentru orice fel de activitate, pe baza materialelor clienților sau a propunerilor de machetare ale ofertantului. În acest scop vă puteți adresa redacției la:

Calea Plevnei, nr. 139, Sector 6,
77131 București — România
● CP 12-202 ● Telex 10944 ichim
● Telefon 37.25.93

Abonamentele pentru străinătate se pot face prin *Rompresfilatelia*, Serviciul Export-Import, Calea Griviței nr. 64—66, București — România, CP 12-202, telex 10376 prsfir

- specialized monthly magazine, contains papers and short communications in all the domains of chemistry
- includes abstracts of papers in English, and Russian
- to be found on the desk of any specialist in the field
- distributed in over 20 countries worldwide

OFFERS TO ALL
THOSE WHO ARE INTERESTED

the opportunity to insert in its pages

**ADVERTISEMENTS**

for any kind of activity, customdesigned or based on proposals made by the tenderer. For this purpose, please contact our editorial office:

139, Calea Plevnei, Sector 6, 77131
Bucharest — Romania
POB ● 12-202 ● Telex 10944 ichim
● Phone 37.25.93

Subscriptions for abroad through: *Rompresfilatelia*, Export-Import Dept., 64/66, Calea Griviței, Bucharest — Romania, POB 12-202, telex 10376 prsfir.

*Revista noastră vă mulțumește anticipat pentru nota de prospețime pe care i-o vor conferi reclamele dvs. și speră să vă fie de un real folos în campaniile dvs. publicitare !*

*Our magazine thanks you in advance for the fresh note conferred on by your advertisements, and hopes to be of real help in your advertising campaigns !*

# INSTITUTUL DE CERCETĂRI CHIMICE MEDIAŞ

Mediaş — jud. Sibiu — str. Carpaţi nr. 8
Telefon 13601, 13602, 13603
Telex nr. 66227

**Oferă servicii, licenţe know-how, produse în următoarele domenii:**

- Derivaţi cloruraţi, floruraţi, florocloruraţi ai hidrocarburilor inferioare, agenţi de propulsare nepoluanţi (freoni).
- Oxidarea şi amonoliza hidrocarburilor inferioare, prelucrarea produselor rezultate (oxidarea propenei la acroleină şi acid acrilic).
- Amine alifatice inferioare, ciclice saturate, aminoalcooli şi produse de prelucrare a acestora.
- Sinteza pe baze piridinice (alfa, beta, gama-picolină, metil-, etil-, vinilpiridină, lutidine etc.)
- Derivaţi cu sulf ai hidrocarburilor alifatice aciclice şi ciclice (mercaptani şi sulfuri).
- Studii de procese catalitice şi catalizator, legate de procesele elaborate.
- Monomeri acrilici, metacrilici şi polifuncţionali pentru procese de reticulare, polimeri şi copolimeri (met) acrilici, acrilovinilici, acrilobutadienici în soluţie, emulsie sau suspensie cu aplicaţii în industria textilă, de pielărie, hîrtie, electrotehnică, prelucrare mase plastice, tratări ape reziduale (floculanţi).
- Adezivi cu priză rapidă, adezivi anaerobi pentru metale, soluţie de impregnare pentru materiale poroase metalice şi nemetalice.
- Computer software pentru studii de inginerie chimică, elaborări de modele matematice, optimizări, dimensionări de aparatură chimică, simulări de utilaje şi procese chimice.
- Elaborarea de studii şi tehnologii de denocivizare a apelor reziduale industriale (chimic şi biologic).
- Realizează prin producţia de mic tonaj, adezivi anaerobi, adezivi cianacetici, pentru industria construcţiilor de maşini şi electrotehnică.
- Catalizatori pentru gaz protector, amine aromatice, alchiletanolamine.
- Realizează pe instalaţiile proprii din dotare experimentări la faza pilot a proceselor din domeniul de activitate şi lucrări de inginerie.

# CHEMICAL RESEARCH INSTITUTE MEDIAŞ

Mediaş — jud. Sibiu — str. Carpaţi nr. 8
Telefon 13601, 13602, 13603
Telex nr. 66227

**Offers**

**services, know-how licences and products, in the following domains:**

- Chlorinated, fluorinated, fluorochlorinated derivates of the inferior hydrocarbons, non-pollution propulsion agents (freons).
- The oxidation and aminolysis of inferior hydrocarbons, the processing of the resulting products (the propene oxidation to acroleine and acrylic acid).
- The inferior aliphatic amines, cyclic saturated, amino-alcohols and products of their chemical processing.
- Synthesis on pyridinic basis (alpha, beta, gamma-picoline, methyl- ethyl-, vinylpiridine, lutidine etc.).
- Sulphur derivates of aliphatic cyclic and non cyclic hydrocarbons (mercaptans and sulphides).
- The catalytic processes and catalyst studies in connection with the elaborated processes.
- The acrylic, methacrylic and polyfunctional monomers for reticular processes, acrylic, vinyl-acrylic, acrylo-butadiene polymers and co-polymers in solution, emulsion and suspension, having applications in textile, leather, electrical engineering industry, plastics processing, residual waters treatment (flocculants).
- The rapid setting adhezive, anaerobic adhezive for metals, impregnation solution for metallic and non-metallic porous materials.
- Software computer for chemical engineering studies, mathematical models elaborations, optimizations, chemical apparatus dimensions, chemical processes and equipment simulations.
- Studies and technologies elaborations for industrial rezidual waters neutralization (chemical and biological).
- Produces anaerobic adhesives, cyan-acetic adhesives for electrical engineering and machine engineering industry.
- Catalysts for gas protector, aromatic amines, alkylethanolamine.
- Produces on its own installations, experiments at pilot-phase, and engineering works.